

18

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-009358

(43)Date of publication of application : 11.01.2002

(51)Int.Cl.

H01L 41/09
 B41J 2/045
 B41J 2/055
 B41J 2/16
 C23C 14/06
 H01L 41/08
 H01L 41/18
 H01L 41/22
 H01L 41/24
 // C04B 35/49

(21)Application number : 2000-185795

(71)Applicant : CANON INC
 WASA KIYOTAKA

(22)Date of filing : 21.06.2000

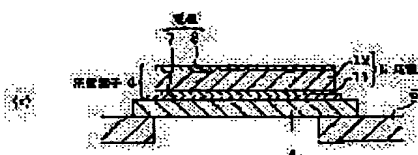
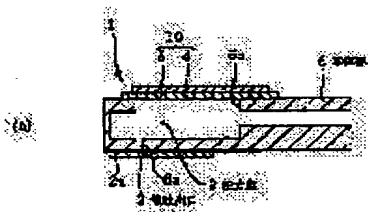
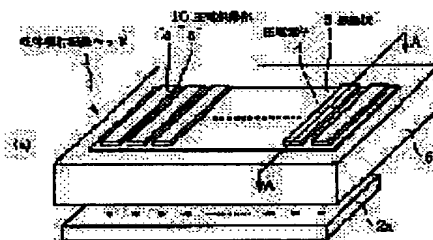
(72)Inventor : WASA KIYOTAKA
 UNNO AKIRA
 MATSUDA KATAYOSHI
 FUKUI TETSURO

(54) PIEZOELECTRIC ELEMENT STRUCTURE AND LIQUID EJECTION RECORDING HEAD AND ITS MANUFACTURING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a liquid ejection recording head having elongated liquid ejection ports formed at a high density and its manufacturing method, in which micromachining generally employed in semiconductor process can be carried out by employing a thin piezoelectric film or a thin film diaphragm constituting a piezoelectric element.

SOLUTION: A liquid ejection recording head comprises liquid ejection ports 2, pressure chambers 3, and a piezoelectric oscillating section 10 comprising a piezoelectric film 9 having Pb, Ti and Zr and electrodes 7, 8 provided on the opposite sides thereof. The piezoelectric film 9 comprises first and second layers 11, 12 having perovskite structure formed to abut each other, wherein the first layer is a PbTiO₃ or PLT layer containing no Zr or the content of Zr is relatively lower than that in a PZT second layer 12. Filming temperature is set at 500° C or above and single orientation crystal or single crystal PZT is formed through quenching at a rate of 30° C/min or above until the temperature is lowered down to at least 450° C from the filming temperature.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

19.06.2001

[Date of sending the examiner's decision of

rejection]

[Kind of final disposal of application other than
the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-9358

(P2002-9358A)

(43)公開日 平成14年1月11日(2002.1.11)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード(参考)
H 0 1 L 41/09		C 2 3 C 14/06	N 2 C 0 5 7
B 4 1 J 2/045		C 0 4 B 35/49	A 4 G 0 3 1
2/055		H 0 1 L 41/08	C 4 K 0 2 9
2/16		B 4 1 J 3/04	1 0 3 A
C 2 3 C 14/06			1 0 3 H

審査請求 有 請求項の数28 OL (全 22 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2000-185795(P2000-185795)

(22)出願日 平成12年6月21日(2000.6.21)

(71)出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(71)出願人 500020623

和佐 清孝

奈良市千代ヶ丘2丁目7番地の27

(72)発明者 和佐 清孝

奈良県奈良市千代ヶ丘2丁目7番地の27

(72)発明者 海野 章

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

(74)代理人 100095991

弁理士 阪本 善朗

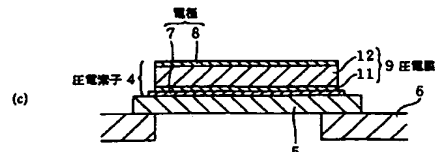
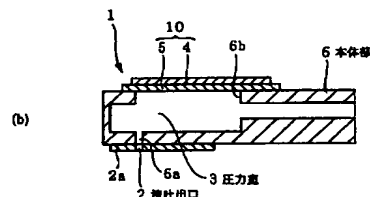
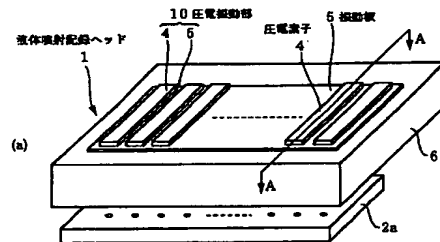
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 圧電素子構造および液体噴射記録ヘッドとその製造方法

(57)【要約】

【課題】 圧電素子を構成する圧電膜や振動板等を薄膜化することで半導体プロセスで一般に用いられている微細加工を可能とし、長尺でかつ高密度に形成された液吐出口を有する液体噴射記録ヘッドおよびその製造方法を実現する。

【解決手段】 液吐出口2と圧力室3と、Pb、TiおよびZrを有する圧電膜9とその両側に設けられた電極7、8からなる圧電振動部10とを備え、圧電膜9は、それぞれペロブスカイト構造を有しかつ互いに接するように形成された第1層11と第2層12とを含んでなり、第1層11をZrを含まないPbTiO₃またはPLT、あるいはZrの含有量が第2層12のZrの含有量に比較して少ない層とし、第2層12をPZTとして、成膜時の温度を500℃以上とし、成膜時の温度から少なくとも450℃までの間を30℃/min以上の冷却速度で急速冷却して成膜し、単一配向結晶あるいは単結晶PZTを形成する。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 支持基体と該支持基体上に支持された圧電膜からなり、前記圧電膜が、それぞれペロブスカイト構造を有しかつ互いに接するように形成された第 1 層とジルコニウムを有する第 2 層とを含み、さらに、該圧電膜の薄膜形成時の温度を 500℃以上とし、しかも薄膜形成時の温度から少なくとも 450℃までの間を 30℃/min 以上の冷却速度で急速冷却して形成されていることを特徴とする圧電素子構造。

【請求項 2】 前記第 1 層がジルコニウムを有していないことを特徴とする請求項 1 記載の圧電素子構造。

【請求項 3】 前記第 1 層と前記第 2 層との間にジルコニウム濃度が傾斜的に増加する中間層が介在していることを特徴とする請求項 2 記載の圧電素子構造。

【請求項 4】 前記第 1 層のジルコニウム含有量が前記第 2 層のジルコニウム含有量に比較して少ないことを特徴とする請求項 1 記載の圧電素子構造。

【請求項 5】 液吐出口と該液吐出口に接続された圧力室とを有する本体部と、鉛、チタンおよびジルコニウムを有する圧電膜と該圧電膜の両側に設けられた電極とを含んでなり前記圧力室の一部に設けられた圧電振動部とを備え、前記圧電振動部をたわみ振動させることにより前記液吐出口から記録液を吐出させる液体噴射記録ヘッドにおいて、前記圧電膜が、それぞれペロブスカイト構造を有しかつ互いに接するように形成されたジルコニウムを有していない第 1 層とジルコニウムを有する第 2 層とを含んでなり、該圧電膜の薄膜形成時の温度を 500℃以上とし、薄膜形成時の温度から少なくとも 450℃までの間を 30℃/min 以上の冷却速度で急速冷却して形成されていることを特徴とする液体噴射記録ヘッド。

【請求項 6】 液吐出口と該液吐出口に接続された圧力室とを有する本体部と、鉛、チタンおよびジルコニウムを有する圧電膜と該圧電膜の両側に設けられた電極とを含んでなり前記圧力室の一部に設けられた圧電振動部とを備え、前記圧電振動部をたわみ振動させることにより前記液吐出口から記録液を吐出させる液体噴射記録ヘッドにおいて、

前記圧電膜が、それぞれペロブスカイト構造を有しかつ互いに接するように形成された第 1 層と第 2 層とを含んでなり、前記第 1 層のジルコニウムの含有量が前記第 2 層のジルコニウムの含有量に比較して少なく、該圧電膜の薄膜形成時の温度を 500℃以上とし、薄膜形成時の温度から少なくとも 450℃までの間を 30℃/min 以上の冷却速度で急速冷却して形成されていることを特徴とする液体噴射記録ヘッド。

【請求項 7】 液吐出口と該液吐出口に接続された圧力室とを有する本体部と、鉛、チタンおよびジルコニウムを有する圧電膜と該圧電膜の両側に設けられた電極とを含んでなり前記圧力室の一部に設けられた圧電振動部と

を備え、前記圧電振動部をたわみ振動させることにより前記液吐出口から記録液を吐出させる液体噴射記録ヘッドにおいて、

前記圧電膜が、それぞれペロブスカイト構造を有しかつ互いに接するように形成されたジルコニウムを有していない第 1 層とジルコニウム濃度が傾斜的に増加する中間層とジルコニウムを有する第 2 層とを含んでなり、該圧電膜の薄膜形成時の温度を 500℃以上とし、薄膜形成時の温度から少なくとも 450℃までの間を 30℃/min 以上の冷却速度で急速冷却して形成されていることを特徴とする液体噴射記録ヘッド。

【請求項 8】 前記第 2 層におけるジルコニウム／チタン比が、30/70 以上 70/30 以下に設定されていることを特徴とする請求項 5 ないし 7 のいずれか 1 項に記載の液体噴射記録ヘッド。

【請求項 9】 前記圧電膜が単一配向結晶あるいは単結晶であることを特徴とする請求項 5 ないし 8 のいずれか 1 項に記載の液体噴射記録ヘッド。

【請求項 10】 前記圧電膜が (100) 方向に配向して形成されていることを特徴とする請求項 5 ないし 9 のいずれか 1 項に記載の液体噴射記録ヘッド。

【請求項 11】 前記圧電膜が (111) 方向に配向し、その際、前記電極は楕円形あるいは全面に形成されていることを特徴とする請求項 5 ないし 9 のいずれか 1 項に記載の液体噴射記録ヘッド。

【請求項 12】 前記圧電膜が、10μm 以下の厚さに形成されている請求項 5 ないし 11 のいずれか 1 項に記載の液体噴射記録ヘッド。

【請求項 13】 前記圧電膜が、1μm 以上 4μm 以下の厚さに形成されている請求項 5 ないし 11 のいずれか 1 項に記載の液体噴射記録ヘッド。

【請求項 14】 前記圧電膜の第 1 層が 30nm 以上 100nm 以下の厚さに形成されている請求項 12 または 13 記載の液体噴射記録ヘッド。

【請求項 15】 前記圧電振動部がさらに振動板を備えていることを特徴とする請求項 5 ないし 14 のいずれか 1 項に記載の液体噴射記録ヘッド。

【請求項 16】 前記振動板が、ニッケル、クロム、アルミニウム、チタン、ジルコンおよびそれらの酸化物や窒化物、シリコン、シリコン酸化物、高分子有機物、YSZ からなる群から選ばれた少なくとも 1 つの材料あるいはそれらの積層体からなることを特徴とする請求項 15 記載の液体噴射記録ヘッド。

【請求項 17】 前記振動板が、圧力室を構成する本体部基板の上部にイオン注入により振動板特性を持たせ形成されていることを特徴とする請求項 15 記載の液体噴射記録ヘッド。

【請求項 18】 前記振動板がシリコン単結晶基板上にエピタキシャル成長して形成されていることを特徴とした請求項 15 記載の液体噴射記録ヘッド。

【請求項 19】 前記圧電膜の第 2 層が、ニオブおよびスズ、マンガンを含み反強誘電性を有することを特徴とする請求項 5 ないし 18 のいずれか 1 項に記載の液体噴射記録ヘッド。

【請求項 20】 前記圧電膜の両側に設けられた電極層が、白金、イリジウムまたは導電酸化物、導電窒化物で形成されていることを特徴とする請求項 5 ないし 19 のいずれか 1 項に記載の液体噴射記録ヘッド。

【請求項 21】 前記本体部は、複数の液吐出口と各液吐出口にそれぞれ対応して設けられた複数の圧力室を有し、前記圧電膜の両側に設けられた電極のうち少なくとも一方の電極を前記圧力室に対応するように分離して設けることにより各圧力室に対応した圧電振動部を構成することを特徴とする請求項 5 ないし 20 のいずれか 1 項に記載の液体噴射記録ヘッド。

【請求項 22】 前記圧電膜を前記圧力室に対応するように分離して設け、一方の電極を前記分離された各圧電膜上に形成することを特徴とする請求項 21 記載の液体噴射記録ヘッド。

【請求項 23】 前記圧電振動部は、その周辺部が圧力室の周辺部と、接着剤等を介さずに直接接合されていることを特徴とする請求項 5 ないし 22 のいずれか 1 項に記載の液体噴射記録ヘッド。

【請求項 24】 液吐出口と該液吐出口に接続されかつ一部に開口部が形成された圧力室とを有する本体部と、前記開口部を塞ぐように設けられた圧電振動部とを備えた液体噴射記録ヘッドの製造方法であって、基板上に振動板および電極を形成する工程と、該電極基板上に鉛およびチタンを含むペロブスカイト構造を有する第 1 層を形成しそして該第 1 層上にジルコニウムと鉛およびチタンを含むペロブスカイト構造を有する第 2 層を形成する際に、その薄膜形成時の温度を 500℃以上とし、しかも薄膜形成時の温度から少なくとも 450℃までの間を 30℃/min 以上の冷却速度で急速冷却することにより、前記第 1 層と第 2 層を含む圧電膜を形成する工程と、該圧電膜成膜後に圧力室に応じて該圧電膜を分離する分離工程と、上部の電極を形成するとともに分離された前記圧電膜に対応して圧力室を形成する工程と、液吐出口が形成されたノズルプレートとを接合する接合工程とからなり、前記圧電膜を形成する工程において、前記第 1 層をジルコニウムを含まないように、または、前記第 2 層に比較してジルコニウムの量が少なくなるように形成することを特徴とする液体噴射記録ヘッドの製造方法。

【請求項 25】 液吐出口と該液吐出口に接続されかつ一部に開口部が形成された圧力室とを有する本体部と、前記開口部を塞ぐように設けられた圧電振動部とを備えた液体噴射記録ヘッドの製造方法であって、支持基板上に鉛およびチタンを含むペロブスカイト構造を有する第 1 層を形成しそして該第 1 層上にジルコニウムと鉛およ

びチタンとを含むペロブスカイト構造を有する第 2 層を形成する際に、その薄膜形成時の温度を 500℃以上とし、しかも薄膜形成時の温度から少なくとも 450℃までの間を 30℃/min 以上の冷却速度で急速冷却して前記第 1 層と第 2 層を含む圧電膜を形成するとともに、前記支持基板上に前記圧電膜を有する圧電振動部を形成する工程と、前記本体部の前記開口部の周辺部と前記圧電振動部の周辺部とを接着剤を用いずに対向させて接合する工程と、接合後に前記支持基板を除去する工程とを含み、前記圧電振動部を形成する工程において、前記第 1 層をジルコニウムを含まないように、または、前記第 2 層に比較してジルコニウムの量が少なくなるように形成することを特徴とする液体噴射記録ヘッドの製造方法。

【請求項 26】 前記第 1 層、第 2 層、振動板および電極を全て、スパッタリングまたは CVD 法等の気相法により形成することを特徴とする請求項 25 記載の液体噴射記録ヘッドの製造方法。

【請求項 27】 請求項 26 におけるスパッタリングを行う装置は、急速冷却が可能な空冷設備あるいはあるいは水冷等の強制的に冷却速度を上げることを可能にした設備が備わっていることを特徴とした液体噴射記録ヘッドの製造方法。

【請求項 28】 前記基板としてシリコン基板を用い、前記基板を塩酸と硝酸の混酸を用いたエッチングにより除去し内部を圧力室とすることを特徴とする請求項 24 ないし 27 のいずれか 1 項に記載の液体噴射記録ヘッドの製造方法。

【請求項 29】 前記基板をフッ酸系溶液または水酸化カリウム溶液を用いてエッチングにより除去することを特徴とする請求項 28 記載の液体噴射記録ヘッドの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、インクジェット記録装置に使用される液体噴射記録ヘッドおよびその製造方法、並びに液体噴射記録ヘッド等に用いられる圧電素子構造に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、パソコンなどの印刷装置としてインクジェット記録装置を用いたプリンタは、印字性能がよく取り扱いが簡単でかつ低コストなどの理由から広く普及している。このインクジェット記録装置には、熱エネルギーによってインク等の記録液中に気泡を発生させ、その気泡による圧力波により液滴を吐出させるもの、静電力により液滴を吸引吐出させるもの、圧電素子のような振動子による圧力波を利用して液滴を吐出させるもの等、種々の方式がある。

【0003】一般に、圧電素子を用いたものは、例えば、記録液供給室に連通した圧力室とその圧力室に連通

した液吐出口とを備え、その圧力室に圧電素子が接合された振動板が設けられて構成されている。このような構成において、圧電素子に所定の電圧を印加して圧電素子を伸縮させることにより、たわみ振動を起こさせて圧力室内の記録液を圧縮することにより液吐出口から液滴を吐出させる。現在カラーのインクジェット記録装置が普及してきたが、その印字性能の向上、特に高解像度化および高速印字、さらには記録ヘッドの長尺化が求められている。そのため、記録ヘッドを微細化したマルチノズルヘッド構造を用いて高解像度および高速印字を実現することが試みられている。記録ヘッドを微細化するためには、記録液を吐出させるための圧電素子を小型化することが必要になる。さらには、全体のプロセスを一貫した半導体成膜プロセスで完結することが、低コストで精度の高い長尺の記録ヘッドを提供することができる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、この圧電素子の圧電膜は、 PbO 、 ZrO_2 および TiO_2 の粉末をシート状に成型加工した後、焼成することにより形成する方法が採用されていたことから、圧電膜を例えば $10\mu m$ 以下に薄く形成することが困難であった。このように、圧電膜を微細に加工することが困難であり、圧電素子を小型化することが困難であった。また、このように粉末を焼成することにより形成された圧電膜は、その厚さが薄くなるにしたがって、結晶粒界の影響が無視できないようになり、良好な圧電特性を得ることができなかった。その結果、粉末を焼成することにより形成された圧電膜は、 $10\mu m$ 以下になると記録液を吐出させるための十分な圧電特性を得ることができないという問題点があった。このため、十分な記録液の吐出に必要な特性を有する小型の記録ヘッドをこれまで実現することができなかった。

【0005】さらには、これらの粉末シートは、 $1000^\circ C$ 以上の高温で、セラミックス等の振動板や構造部材の上に同時に焼成して密度の高いセラミックスを得るために、収縮による寸法変化を無視できない。したがって、サイズに関してはおのずから限界があり、現状では $20\mu m$ が限界であり、多数の液吐出口（ノズル）を配置することが困難となっている。

【0006】また、スパッタ法を用いた半導体プロセスでの微細加工によるインクジェット記録ヘッドの構成とその製造方法は、特開平11-348285公報に提案されている。このインクジェット記録ヘッドは、単結晶の MgO 上に白金を配向成膜して、その上に Zr 層を含まないペロブスカイトの層と PZT の層の積層体とすることを特徴としている。ところで、本発明者等の一人が、和佐清孝・早川茂共著「スパッタ技術」（1992-9-20，共立出版発行）において、P. 144～146等に詳細を記述するように、 PZT のような Zr を含む圧電体を成膜する場合、 Zr が基板に優先的に析出してしま

うために、あらかじめ Zr を含まなくしかも格子定数の大きく異なる例えば $PbTiO_3$ や PLT を成膜した後に、 PZT 、 $PLZT$ を成膜するか、あるいは、途中に漸増工程を導入して順次 PLT から PZT 等の膜に変えていく方法が既に有効であることを示している。

【0007】さらに、前記公報に提案されている方式には、以下に示すような大きな問題点が存在する。

(1) 前記公報に記載の製造方法では、再現性よく安定した単一配向結晶あるいは単結晶 PZT が得られない。

(2) 前記公報における方法では、単結晶の MgO 等の非常に高価な単結晶基板上にしか配向した PZT 層が得られず、非常に高価なプロセスとなってしまう。しかも、 MgO の単結晶基板は大きさに限界があり、大面積の基板を得ることができない。

(3) 前記公報における方法は、接着剤等による圧力室（液室）部材と圧電部材との接合部あるいは圧電部材近傍での接合が生じ、微細加工を伴ったマイクロマシンの領域では、繰り返しの応力等に対する信頼性がなかなか得られない。

【0008】そこで、本発明は、前述した従来技術の有する未解決の課題に鑑みてなされたものであって、膜厚が薄くても大きな圧電特性を有する薄膜材料を開発し、圧電素子を構成する圧電体や振動板等を薄膜化することで半導体プロセスで一般に用いられている微細加工を可能とし、長尺でかつ高密度に形成された液吐出口を有する液体噴射記録ヘッドと安定した信頼性の高い液体噴射記録ヘッドの製造方法および液体噴射記録ヘッドに利用することができる圧電素子構造を提供することを目的とするものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため、本発明の圧電素子構造は、支持基体と該支持基体上に保持された圧電膜からなり、前記圧電膜が、それぞれペロブスカイト構造を有しかつ互いに接するように形成された第1層とジルコニウムを有する第2層とを含み、さらに、該圧電膜の薄膜形成時の温度を $500^\circ C$ 以上とし、しかも薄膜形成時の温度から少なくとも $450^\circ C$ までの間を $30^\circ C/min$ 以上の冷却速度で急速冷却して形成されていることを特徴とする。

【0010】本発明の圧電素子構造においては、前記第1層がジルコニウムを有していないことが好ましく、また、前記第1層と前記第2層との間にジルコニウム濃度が傾斜的に増加する中間層が介在していることが好ましい。さらに、前記第1層のジルコニウム含有量が前記第2層のジルコニウム含有量に比較して少ないことが好ましい。

【0011】このように圧電膜をそれぞれペロブスカイト構造を有しかつ互いに接するように形成された第1層と第2層を含んで構成し、これらを高温成膜および急速冷却することにより、大きな圧電定数を有する単結晶の

10

20

30

40

50

PZT 薄膜を得ることができ、圧電特性を良好にしかつ薄くすることができ、微細加工を可能にする。

【0012】また、本発明の第1の液体噴射記録ヘッドは、液吐出口と該液吐出口に接続された圧力室とを有する本体部と、鉛、チタンおよびジルコニウムを有する圧電膜と該圧電膜の両側に設けられた電極とを含んでなり前記圧力室の一部に設けられた圧電振動部とを備え、前記圧電振動部をたわみ振動させることにより前記液吐出口から記録液を吐出させる液体噴射記録ヘッドにおいて、前記圧電膜が、それぞれペロブスカイト構造を有しかつ互いに接するように形成されたジルコニウムを有していない第1層とジルコニウムを有する第2層とを含んでなり、該圧電膜の薄膜形成時の温度を500℃以上とし、薄膜形成時の温度から少なくとも450℃までの間を30℃/min以上の冷却速度で急速冷却して形成されていることを特徴とする。

【0013】本発明の第2の液体噴射記録ヘッドは、液吐出口と該液吐出口に接続された圧力室とを有する本体部と、鉛、チタン及びジルコニウムを有する圧電膜と該圧電膜の両側に設けられた電極とを含んでなり前記圧力室の一部に設けられた圧電振動部とを備え、前記圧電振動部をたわみ振動させることにより前記液吐出口から記録液を吐出させる液体噴射記録ヘッドにおいて、前記圧電膜が、それぞれペロブスカイト構造を有しかつ互いに接するように形成された第1層と第2層とを含んでなり、前記第1層のジルコニウムの含有量が前記第2層のジルコニウムの含有量に比較して少なく、該圧電膜の薄膜形成時の温度を500℃以上とし、薄膜形成時の温度から少なくとも450℃までの間を30℃/min以上の冷却速度で急速冷却して形成されていることを特徴とする。

【0014】本発明の第3の液体噴射記録ヘッドは、液吐出口と該液吐出口に接続された圧力室とを有する本体部と、鉛、チタン及びジルコニウムを有する圧電膜と該圧電膜の両側に設けられた電極とを含んでなり前記圧力室の一部に設けられた圧電振動部とを備え、前記圧電振動部をたわみ振動させることにより前記液吐出口から記録液を吐出させる液体噴射記録ヘッドにおいて、前記圧電膜が、それぞれペロブスカイト構造を有しかつ互いに接するように形成されたジルコニウムを有していない第1層とジルコニウム濃度が傾斜的に増加する中間層とジルコニウムを有する第2層とを含んでなり、該圧電膜の薄膜形成時の温度を500℃以上とし、薄膜形成時の温度から少なくとも450℃までの間を30℃/min以上の冷却速度で急速冷却して形成されていることを特徴とする。

【0015】このように構成される液体噴射記録ヘッドにおいては、圧電膜をそれぞれペロブスカイト構造を有しかつ互いに接するように形成された第1層と第2層とを含んで構成し、これらを高温成膜および急速冷却する

ことにより、Zrを含む第2層を良質でかつ薄くしかも大きな圧電定数を有するように形成することができ、圧電膜の微細加工が可能となり、液体噴射記録ヘッドをきわめて高密度に、かつ小型で軽量にそして長尺に形成することができる。本発明の液体噴射記録ヘッドにおいては、圧電膜の圧電係数をさらに高めるために、前記第2層におけるジルコニウム/チタン比が、30/70以上70/30以下に設定されていることが好ましい。

【0016】本発明の液体噴射記録ヘッドにおいては、圧電膜は、圧電膜を構成する材料の固有の圧電定数を効果的に利用することができるように、単一配向結晶あるいは単結晶であることが好ましい。

【0017】本発明の液体噴射記録ヘッドにおいては、圧電膜が(100)あるいは(111)方向に配向して形成されていることが好ましく、また、(111)方向に配向した圧電膜においては、ドメイン構造にエンジニアドメインが発生しており、この際、分極処理の方向は任意の方向にできることを可能にし、圧電薄膜に対して横方向の電界をかけることができるように楕形の電極とすることが好ましく、高い圧電性能を得ることができる。

【0018】本発明の液体噴射記録ヘッドにおいては、圧電膜を10μm以下の厚さに形成することができ、圧電膜の形状を微細に加工することを可能にする。さらに、圧電膜を1μm以上4μm以下の厚さに形成することにより、圧電膜を微細に加工することが可能になるとともに充分な液吐出力および充分な圧電膜の信頼性が得られる。そして、圧電膜の第1層を30nm以上100nm以下の厚さに形成することにより、良質な第2層を形成することができ、薄膜形成時の温度を500℃以上とし、その冷却速度を薄膜形成時の温度から450℃までの間を30℃/min以上の冷却速度で急速冷却することで、液体噴射記録ヘッドとしての圧電定数を低下させることもない。

【0019】本発明の液体噴射記録ヘッドにおいては、圧電振動部が振動板を備えることにより、圧電振動部を容易にたわみ振動させることができ、この場合、振動板が、Ni、Cr、Al、Tiおよびそれらの酸化物や窒化物、Si、Si酸化物、YSZ、高分子有機物からなる群から選ばれた少なくとも1つの材料あるいはそれらの積層体からなることが好ましい。さらに、それらがスパッタリングにより形成されることが好ましい。

【0020】本発明の液体噴射記録ヘッドにおいては、前記振動板が圧力室を構成する本体部基板の上部にイオン注入により振動板特性を持たせ形成されていることが好ましく、特にシリコン単結晶基板の表層にボロンを過剰にドーピングして振動板として用いることで、シリコン単結晶基板上に直接電極を形成して、二層構造の圧電膜を(100)あるいは(111)方向に配向させて形成することができる。

【0021】本発明の液体噴射記録ヘッドにおいては、前記振動板がシリコン単結晶基板上にエピタキシャル成長して形成されていることが好ましい。

【0022】本発明の液体噴射記録ヘッドにおいては、圧電膜の第2層が、ニオブおよびスズ、マンガンを含む反強誘電性を有する圧電体であってもよい。

【0023】本発明の液体噴射記録ヘッドにおいては、圧電膜の両側に設けられた電極層を白金、イリジウムまたは導電酸化物、導電窒化物で形成することが好ましく、これによって、例えば、エッチングを用いて圧電膜を微細加工する場合に、エッチング液により電極にダメージを与えないようにできる。特に、振動板上に形成される電極は、単結晶のPZTを得るために、格子定数のサイズが30%以上離れていない方が好ましい。

【0024】本発明の液体噴射記録ヘッドにおいては、前記本体部が、複数の液吐出口と各液吐出口にそれぞれ対応して設けられた複数の圧力室を有し、前記圧電膜の両側に設けられた電極のうち少なくとも一方の電極を前記圧力室に対応するように分離して設けることにより各圧力室に対応した圧電振動部を構成することが好ましく、このような構成により、複数の液吐出口が極めて高密度に形成された液体噴射記録ヘッドを作製できる。この場合、圧電膜を圧力室に対応するように分離して設け、一方の電極を分離された各圧電膜上に形成するようにしても、同様に液吐出口が高密度に形成された液体噴射記録ヘッドを作製できる。

【0025】さらに、本発明の液体噴射記録ヘッドの製造方法は、液吐出口と該液吐出口に接続されかつ一部に開口部が形成された圧力室とを有する本体部と、前記開口部を塞ぐように設けられた圧電振動部とを備えた液体噴射記録ヘッドの製造方法であって、基板上に振動板および電極を形成する工程と、該電極基板上に鉛およびチタンを含むペロブスカイト構造を有する第1層を形成しそして該第1層上にジルコニウムと鉛およびチタンとを含むペロブスカイト構造を有する第2層を形成する際に、その薄膜形成時の温度を500℃以上とし、しかも薄膜形成時の温度から少なくとも450℃までの間を30℃/min以上の冷却速度で急速冷却することにより、前記第1層と第2層を含む圧電膜を形成する工程と、該圧電膜成膜後に圧力室に応じて該圧電膜を分離する分離工程と、上部の電極を形成するとともに分離された前記圧電膜に対応して圧力室を形成する工程と、液吐出口が形成されたノズルプレートとを接合する接合工程とからなり、前記圧電膜を形成する工程において、前記第1層をジルコニウムを含まないように、または、前記第2層に比較してジルコニウムの量が少なくなるように形成することを特徴とする。

【0026】本発明の液体噴射記録ヘッドの製造方法は、液吐出口と該液吐出口に接続されかつ一部に開口部が形成された圧力室とを有する本体部と、前記開口部を

塞ぐように設けられた圧電振動部とを備えた液体噴射記録ヘッドの製造方法であって、支持基板上に鉛およびチタンを含むペロブスカイト構造を有する第1層を形成しそして該第1層上にジルコニウムと鉛およびチタンとを含むペロブスカイト構造を有する第2層を形成する際に、その薄膜形成時の温度を500℃以上とし、しかも薄膜形成時の温度から少なくとも450℃までの間を30℃/min以上の冷却速度で急速冷却して前記第1層と第2層を含む圧電膜を形成するとともに、前記支持基板上に前記圧電膜を有する圧電振動部を形成する工程と、前記本体部の前記開口部の周辺部と前記圧電振動部の周辺部とを接着剤を用いずに対向させて接合する工程と、接合後に前記支持基板を除去する工程とを含み、前記圧電振動部を形成する工程において、前記第1層をジルコニウムを含まないように、または、前記第2層に比較してジルコニウムの量が少なくなるように形成することを特徴とする。

【0027】本発明の液体噴射記録ヘッドの製造方法においては、前記第1層、第2層、振動板および電極を全て、スパッタリングまたはCVD法等の気相法により形成することが好ましく、第1層と第2層からなる圧電膜を精度よくかつ良質に形成することが可能になる。

【0028】本発明の液体噴射記録ヘッドの製造方法においては、基板としてシリコン基板を用い、前記基板を塩酸と硝酸の混酸を用いたエッチングにより除去し内部を圧力室とすることが好ましい。

【0029】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を図面に基づいて説明する。

【0030】図1において、(a)は、本発明に係る液体噴射記録ヘッドの斜視図であり、(b)は、(a)のA-A線に沿って破断して示す断面図であり、(c)は、本発明に係る液体噴射記録ヘッドにおける圧電振動部を拡大して示す部分断面図である。

【0031】本発明に係る液体噴射記録ヘッドは、従来困難であったスパッタリング等のいわゆる薄膜配向形成方法を用いて、500℃以上の高温で成膜し、しかも薄膜形成時の温度から少なくとも450℃までの間を30℃/min以上の冷却速度で急速冷却することで形成された薄くてかつ大きな圧電定数を有する単結晶あるいは単一配向結晶の圧電膜を用いて構成され、従来の液体噴射記録ヘッドに比較して極めて小型でかつ簡便な製造方法で液吐出口の間隔を狭く形成することができるという特徴を有するものであり、しかも単結晶あるいは単一配向結晶の圧電膜を形成する基板にシリコンを用いるために、半導体プロセスを用いた製造プロセスが利用でき、長尺で、低コストかつ高密度でしかも高精度の液体噴射記録ヘッドを提供することができる。

【0032】本発明の液体噴射記録ヘッド1は、図1の(a)および(b)に示すように、複数の液吐出口2

と、各液吐出口2に対応して設けられた圧力室3と、圧力室3にそれぞれ設けられた圧電素子4とを備えて以下のように構成される。なお、本図面では、液吐出口2が下面側に設けられているが、側面側に設けることもできる。

【0033】液体噴射記録ヘッド1において、液吐出口2は、ノズルプレート2aに所定の間隔をもって形成され、圧力室3は、本体部（液室基板）6に液吐出口2にそれぞれ対応するように並んで形成されており、各液吐出口2と対応する圧力室3は、本体部6に形成された液

10 流路6aを介して接続される。また、本体部6の上には各圧力室3にそれぞれ対応して開口部6bが形成され、本体部6の上には開口部6bを塞ぐように振動板5が形成され、この振動板5の上に各圧力室3に対応して各開口部6b上に位置するように圧電素子4が設けられる。

【0034】また、圧電素子4は、図1の(c)に示すように、それぞれ0.1 μ mの厚さを有する白金(Pt)からなる電極7および8と、両電極7、8の間に形成された3 μ mの厚さの圧電膜9で構成され、振動板5

20 上に設けられる。ここで、振動板5は、振動部分の厚みが3 μ mのYSZ層（イットリウム・スタビライズド・ジルコニア、あるいは安定化ジルコニアともいう）からなる。以上のようにして、圧電素子4と振動板5とによって圧電振動部10が形成される。

【0035】圧電膜9の材料として、鉛、チタン、ジルコニウムから構成された酸化物であるペロブスカイト型PZT薄膜材料を用いることにより、低電圧でも良好な振動をさせることができる。なお、本明細書において、単にPZTというときは、Pb、ZrおよびTiを含む、一般式 $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ で表される圧電材料をいうものとする。このPZT薄膜の組成は、Pb($Zr_{0.53}Ti_{0.47}$) O_3 の場合に最大の圧電性を示すことが焼結体では明らかにされている。しかし、この組成の薄膜を直接電極上に形成することは容易ではない。

【0036】そこで、本発明においては、図1の(c)に示すように、圧電膜9を2層で構成して、第1層11として、Zrの含有していないPbTiO₃またはPbTiO₃にランタンを添加した(Pb,La)TiO₃（以下、単にPLTという）を形成し、第2層12とし

て、Pb($Zr_{0.53}Ti_{0.47}$) O_3 の組成の層を形成し、薄膜形成時の温度を高温（500℃以上）とし、そして、薄膜形成時の温度から少なくとも450℃以下になるまで30℃/min以上の冷却速度で急冷することにより、良好な圧電特性を有する高品質の圧電薄膜（圧電膜9）を形成する。

【0037】すなわち、図2の(a)に示すように、第1層11として、Zrの含有していないPbTiO₃またはPbTiO₃にランタンを添加したPLTを形成し、第2層12として、Pb($Zr_{0.53}Ti_{0.47}$) O_3

の組成の層を形成し、前述のように高温成膜および急速冷却することにより、良好な圧電特性を有する高品質の圧電薄膜を形成することができることを見いだして完成させたものである。

【0038】以下、2層からなる圧電膜についてさらに詳細に説明する。

【0039】上述のように、PZTは、良好な圧電特性を有し、かつZr/Tiの比率が略50/50になると極めて高い圧電係数を有することが知られている。しかしながら、PZTはスパッタ法やCVD法等の薄膜形成方法を用いて良好な膜を形成することが困難であり、Tiに対するZrの比率が大きくなる程その傾向は顕著である。その原因は、前記の「スパッタ技術」（共立出版）P.144～146等に記載するように、薄膜形成過程において、Zrの酸化物が基板表面に吸着し、その後の膜成長を阻害するためであることが知られている。

また、その傾向は、Pt電極上にPZT膜を成長させようとした場合にさらに顕著であることも明らかである。しかしながら、PbTiO₃またはPbTiO₃にLaを10mol%程度添加し結晶化温度を低下させた(Pb,La)TiO₃（すなわち、PLT）上に、薄膜形成方法を用いてPZTを成長させると、Zr酸化物を析出させることなく、良好なPZT膜を作成することができる。しかし、本発明で得ようとしている一軸の単一配向結晶あるいは単結晶薄膜を得るためには十分でなく、より完全に均一な単一配向結晶あるいは単結晶薄膜を得るべく、本発明者等は、鋭意研究した結果、成膜の温度と成膜時点からの冷却速度が、均一な単一配向結晶あるいは単結晶を得るために非常に重要な役割を持っていることを見いだした。

【0040】例えば、図2の(a)に示すように、支持基板上に第1層11としてPbTiO₃またはPLTを成膜し、その上に第2層12としてPZTを成膜する際に、成膜時の温度を600℃とし、成膜時の温度から少なくとも450℃までの間の冷却速度を種々に変更して成膜した時のPZTの配向率を調べた結果を図3および図4に示す。図3には、MgO(100)/Ptからなる支持基板上に、（第1層としての）PbTiO₃を0.2 μ m成膜し、その上に（第2層としての）PZTを2.8 μ m成膜する時に、成膜時の温度を600℃とし、成膜時の温度から450℃までの間の冷却速度を種々に変更して成膜した時のPZTの配向率を調べた結果を示す。この際に、c軸に配向したPt上にPbTiO₃を冷却速度を変えて成膜した場合、その冷却速度によって、PbTiO₃の配向の向きが、a軸であったりc軸であったり、さらにはそれらの混在であったりする。さらに、その上にPZTを形成する場合、連続であれ、不連続であれ、同様に冷却速度の影響を受けた軸配向の単結晶膜が得られる。特に、冷却速度を緩慢にした場合は、その上の膜は単一配向結晶あるいは単結晶成長は得

られていない。その理由は定かではないが、X線の解析からa軸配向の部分がみられる場合がある。しかし、 $30^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 以上の冷却速度で急速冷却することにより、Zrを含んでいるPZTを良質でかつ薄くしかもc軸配向率は80%以上となり、大きな圧電定数を有するc軸配向単結晶を形成することができる。さらに、冷却速度を $60^{\circ}\text{C}/\text{min}$ にすると、c軸配向率は95%以上になる。このように $30^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 以上の冷却速度で急速冷却することにより、c軸に配向した大きな圧電定数を有する単結晶のPZT薄膜を形成することができる。また、図4には、Si(111)/YSZ(111)/Ptからなる支持基板上に、(第1層としての)PbTiO₃を $0.2\mu\text{m}$ 成膜し、その上に(第2層としての)PZTを $2.8\mu\text{m}$ 成膜する時に、成膜時の温度を 600°C とし、成膜時の温度から 450°C までの間の冷却速度を種々に変更して成膜した時のPZTの配向率を調べた結果を示す。この結果からも分かるように、成膜時の温度を 600°C とし、しかも冷却速度を成膜時の温度から 450°C までの間を $30^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 以上の冷却速度で急速冷却すると、(111)軸配向率は80%以上となり、Zrを含んでいるPZTを良質でかつ薄くしかも大きな圧電定数を有する(111)軸配向の単結晶を形成することができる。さらに、冷却速度を $60^{\circ}\text{C}/\text{min}$ にすると、(111)軸配向率は95%以上になる。このように $30^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 以上の冷却速度で急速冷却することにより、(111)軸に配向した大きな圧電定数を有する単結晶のPZT薄膜を形成することができる。

【0041】すなわち、高温成膜、急速冷却により、PZTと同程度の格子定数を持つ下地電極が(100)であれば、PLT(100)、PZT(100)、さらに、下地電極が(111)であれば、PLT(111)、PZT(111)が得られる。

【0042】また、圧電膜の2層構造については、図2の(a)に示す構造の他に、図2の(b)に示すように、第1層11と第2層12をとともにPZTで形成するけれども、第1層11のZrの含有量が第2層12のZrの含有量に比較して少なくし、成膜時の温度は 500°C 以上で冷却速度は $30^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 以上の急速冷却で形成した圧電膜9においても前述したと同様の効果を得ることができる。すなわち、圧電膜を構成する第1層(初期層)の圧電材料として、 $x < 0.3$ に設定された $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ からなるPZT層またはその層にさらにLaを含む層を用い、第2層として $0.7 \geq x \geq 0.3$ に設定された $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ からなるPZT層を用いて形成しても、結晶性が良好でかつ圧電定数の比較的大きい第2層を形成することができる。なお、この場合、特に第1層として、 $x < 0.2$ に設定された $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ からなるPZT層またはその層にさらにLaを含む層を用いることが

好ましい。これらも同様に、成膜温度を 500°C 以上で行い、冷却速度を $30^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 以上で少なくとも 450°C 以下まで急速冷却することにより、優れた圧電材料を得ることができる。

【0043】さらに、図2の(c)に示すように、第1層11としてのZrを含まないPbTiO₃またはPLTから、Zr濃度を連続的に増加させてPb(Zr_{0.5}Ti_{0.5})O₃付近の組成へと連続的に変化させた組成傾斜を有する中間層13を介して、第2層12としてのPZTを成膜する圧電膜を用いても前述したと同様の効果が得られる。このことは、前記の「スパッタ技術」(共立出版)P.144~146等に記載されている。

【0044】以上のように、半導体プロセスを用いて液体噴射記録ヘッドを作製する場合、いかに振動板を単結晶基板上にエピタキシャル成長させ、さらに電極を所望の格子定数に合わせて成膜できるかどうか、優れた液体噴射記録ヘッドが作製できるか否かのポイントである。

【0045】以下に、本発明者等が形成した基板から圧電材に至るまで全てが配向に成功した液体噴射記録ヘッドの構成とその製造方法について説明する。

【0046】先ず、本発明の液体噴射記録ヘッドの製造方法について、その主要工程を図示する図5を参照して説明する。

【0047】図5の(a)に示すように、単結晶(100)シリコン基板20($500\mu\text{m}$)上にYSZ(安定化ジルコニア)21を基板温度 800°C でスパッタリングによりエピタキシャルに成長させ、その膜厚を $3\mu\text{m}$ とした。この際、シリコン表面の酸化膜除去を目的にKOHで表面を洗浄した。さらに、酸化を防ぐために金属Zrを成膜しても良い。YSZ層21は振動板として作用する。そして、YSZ層21の上に配向したPt電極膜(共通電極)22を $0.1\mu\text{m}$ の膜厚をもって成膜する。このPt電極膜22の成膜に際して、配向したPt膜を得るために、YSZ層21の上に緩衝膜としてSiO₂とTiO₂を順次成膜し、その上にPt電極膜22を成膜することもできる。

【0048】次いで、同図(b)に示すように、配向したPt電極膜22の上に2層構造の圧電膜23をrfスパッタ法により成膜する。ここで、圧電膜23は、Zrを含まない鉛系誘電体(PbTiO₃)からなる第1層24およびZrを含むPZTからなる第2層25を前述したように成膜時の温度を 500°C 以上とし冷却速度を $30^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 以上で形成する。このように構成された圧電膜23は、シリコン単結晶基板20の配向面(100)を利用してYSZ配向膜21をそのまま振動板(100)とし、そして、配向したPt電極膜22の上に成膜したPZTも(100)方向に配向した単結晶膜が得られる。なお、電極膜において、Pt以外のIr、Ir₂O₃、SRO等の電極膜を振動板上にエピタキシャル

な成長をさせることでも、その上の PZT が (100) 方向に配向した単結晶膜が得られる。このように振動板の形成時にシリコン基板と格子がマッチングしているために密着強度も強く、しかも YSZ 層自身は機械的な疲労強度も強くなっているため、記録ヘッドの振動板としては最適である。本発明者等は、一般的には多結晶体となってしまう PZT の成膜条件を、単結晶シリコン基板、配向振動板、電極、緩衝膜を各格子のマッチングを考慮して成膜を組み合わせることで、(100) の PZT を得ることに成功し、液体噴射記録ヘッドを一貫した半導体プロセスで完成させるべくシリコン加工プロセスを用いた。

【0049】次いで、同図 (c) に示すように、圧電膜 23 を、各圧力室 26 に対応する分割された形状となるようにパターンニングして分離し、そして、シリコン基板 20 を弗酸系溶液もしくは水酸化カリウム溶液で部分的にエッチング除去し、シリコン基板 20 の一部を圧力室 26 の構造部材として用いる。そして、圧電膜 23 の上に上部電極 (個別電極) 29 を形成した。

【0050】その後、同図 (d) に示すように、複数の液吐出口 28 が形成されているノズルプレート 27 をシリコン基板 20 の圧力室 26 の下側に位置合わせして接合し、記録ヘッドを完成した。

【0051】なお、圧電膜 23 を各圧力室 26 に対応するようにエッチングして分離する場合、図 6 に示すように、各圧電膜 23 の幅 (d) を圧力室 26 の幅 (D) より小さくすることが好ましく、その割合は、60% から 90% が好ましい。また、圧電膜 23 を分離して形成する場合、分離された圧電膜 23 の間に、圧電膜の伸縮を阻害しない剛性の低い樹脂、例えばポリイミド樹脂、を充填してもよく、これによって、圧電膜の横方向の伸縮を阻害することなく圧電膜を振動させることができるので、振動特性を劣化させることがなく、記録ヘッドの信頼性を高くできる。さらに、振動板 21 の厚さ (t_1) を、図 7 の (b) に示すように、圧電膜 23 のある部分は厚く (t_1)、圧電膜 23 のない部分は薄く (t_2) することによって、大きな変位量を得ることができ、特に、 $t_2 / t_1 \leq 0.8$ とすることが好ましい。

【0052】また、単結晶 (111) シリコン基板上に緩衝膜を介して (100) 方向に配向した YSZ 膜を成膜し、その上に SiO_2 と ZrN を緩衝膜として成膜し、さらにその上に Pt 電極膜を成膜すると、Pt 電極膜は (100) 方向に配向し、その上に (100) に配向した PZT を成膜することができる。さらにまた、単結晶 (100) シリコン基板上に緩衝膜を介して (111) 方向に配向した YSZ を成膜し、その上に SiO_2 と ZrN を緩衝膜として成膜し、その上に Pt 膜を成膜する。このとき、Pt 電極膜は (111) 方向に配向し、その Pt 電極膜上に PZT を成膜することにより、(111) に配向した PZT を得ることができる。この

時の YSZ は (111) 方向に配向し、結晶性に優れた振動板とすることができる。さらに、単結晶 (111) シリコン基板を用いて YSZ を (111) 方向に配向させ、同様に (111) 方向に配向した PZT を得ることも可能であった。

【0053】次に、本発明の液体噴射記録ヘッドの他の製造方法について、その主要工程を図 8 を参照して説明する。

【0054】本実施例は、配向 PZT を用いる点では同じであるが、振動板をシリコン上に成膜するのではなく、シリコンの表面層をそのまま振動板として利用し、その上に本発明者等が発明した PZT の配向単結晶膜を形成するものである。

【0055】以下にそのステップについて説明する。

【0056】図 8 の (a) に示すように、シリコン単結晶基板 30 の表面に B (ボロン) を過剰にドーピングする。10 の 13 乗の濃度までイオン注入で行う。特に加速電圧をコントロールし、表面から $3 \mu\text{m}$ 程度のところまでイオン注入を行い、シリコン基板 30 の表面に B ドープ層 31 を形成し、これを振動板として利用する。

【0057】次に、Pt 電極 (共通電極) 32 を B ドープ層 31 上に形成する。この場合も Pt の配向面を得るために、 TiO_2 や SiO_2 を緩衝膜として用いてもよい。本実施例で、1000 Å の TiO_2 、200 Å の SiO_2 を単結晶シリコン基板 30 上に成膜した後に、Pt 電極 32 を成膜した。得られた Pt 電極 32 は (111) にエピタキシャルな成長をしていた。X-ray 観察以外にも TEM による断面の格子像を観察したが、結晶が規則正しく並んでいるのが観察された。

【0058】そして、同図 (b) に示すように、Pt 電極 32 上に、 PbTiO_3 (第 1 層) 34、PZT (第 2 層) 35 からなる圧電膜 33 を形成した。それぞれの膜厚は、それぞれ $0.1 \mu\text{m}$ 、 $2.9 \mu\text{m}$ であり、本実施例では、多元のスパッタ装置を用い、連続的に高温で成膜した後に急速冷却した。

【0059】次に、圧電膜 33 のエッチングを行った。レジストをマスクとして、圧力室 36 の幅に対して 70% の幅となるように熱濃リン酸でエッチングを行い、圧電膜 33 を分離した (同図 (c))。そして、シリコン基板 30 側の圧力室 36 に当たる部分を、真空法を用いたドライエッチングで取り除いた (同図 (d))。

【0060】そして、同図 (e) に示すように、圧電膜 33 の上に上部電極 (個別電極) 39 を形成し、最後に、液吐出口 (ノズル) 38 を設けたノズルプレート 37 をシリコンあるいは SUS で形成し、直接圧力室 36 と接合し、液体噴射記録ヘッドを完成させた。

【0061】また、振動板 31 として、シリコン単結晶層に B (ボロン) を 10 の 13 乗程度ドーピングして得られた $3 \mu\text{m}$ 程度の表皮層を用い、その上にスパッタ法を用いて形成した $0.2 \mu\text{m}$ の厚さの MgO 単結晶層を用い

てもよく、共通電極32および個別電極39は、いずれも0.1 μ mのPt層で構成した。表皮層31の厚さは、良好な液吐出性能を得るためには圧電膜33と同等またはそれ以下の厚さであることが好ましい。

【0062】圧電膜33は、圧電膜33の幅が対応する圧力室36の幅より狭くなるように形成することが好ましい。しかしながら、本発明はこれに限定されるものではなく、分離されていない1つの圧電膜を用い、個別電極29を各圧力室36に対応させて形成することにより、圧電膜層のうち各圧力室に対応する部分のみを振動させるようにして記録液を吐出させるようにしてもよい。

【0063】また、分離された隣接圧電膜33の間に充填材としてポリアミド樹脂を埋め込むこともできる。なお、充填材としては、ポリイミド樹脂に限定されるものではなく、比較的剛性の低い材料であれば使用することができ、このように充填材として比較的剛性の低い材料を用いることにより、圧電膜の横方向の伸縮を阻害することなく圧電膜を振動させることができるので、振動特性を劣化させることがない。例えば、圧力室36の幅を70 μ mとし、圧電膜33の幅を圧力室36の幅より若干狭くなるように形成したとき、10Vの電圧を印加することにより、最大800nm変化させることができた。

【0064】以上のように、本実施例においては、前述した実施例と同様に、圧電膜33を第1層と第2層との2層構造としてスパッタリング等の薄膜形成方法を用いて作成し、しかも、シリコン単結晶基板の表層にボロンを過剰にドーピングして振動板として用いることで、シリコン基板上に直接電極を形成して、二層構造の圧電膜を(100)と(111)方向に配向させて形成することができる。この際、白金とシリコンの間にSiO₂やTiO₂の緩衝膜を用いても良い。さらには、MgOを緩衝膜として用いることもできる。

【0065】また、この圧電膜32の厚さは、10 μ m以上になると、微細加工が困難となるので、圧電膜32の厚さは、10 μ m以下、特に8 μ m以下に設定することが好ましい。

【0066】基板として、シリコン単結晶を用い、その表面に過剰にB(ボロン)ドーピングされた表面薄層を振動板として用い、その上にMgOをエピタキシャルに成長させ、その上に、Zrを含まない第1層(初期層)を形成した後、その初期層上に一般式(Pb_{1-x}La_x)(Zr_{1-y}Ti_y)O₃で表される圧電膜を形成することにより、配向した圧電膜を形成することができる。このように一般式Pb(Zr_{1-y}Ti_y)O₃で表される圧電膜に、Laを添加することにより、結晶化温度を下げることで、薄膜圧電膜の圧電性を向上させることができる。さらに、このようにして形成された単結晶の(Pb_{1-x}La_x)(Zr_{1-y}Ti_y)O₃は、同組成

の多結晶体に比較して10倍の圧電定数を得ることができる。また、圧電膜を形成する方法としては、スパッタ法もしくはCVD法を用いることにより、結晶性のよい単結晶の膜が、1時間に1 μ m以上の早い堆積速度で形成することができる。さらに、電極材料として白金もしくはルテニウム酸化物を用いることにより、良好な界面特性を維持しながら圧電膜を成長させることができる。また、MgOの代わりにZrN、TiNを用いてもかまわない。しかもこの方式は工程が簡略化されることで量産性、コストの面で非常に優れた効果を持つ。

【0067】次に、本発明の液体噴射記録ヘッドの他の製造方法について、その主要工程を図9を参照して説明する。

【0068】本実施例の液体噴射記録ヘッドは、直接基板上にPZTを形成するのではなく、中間転写体を用いてPZTを成膜する工程と、圧力室(液室)を作成する工程と、それらを接合する工程とを分離することにより、半導体プロセスで、鉛を用いた成膜工程を分離することが可能となる。しかも格子定数の異なる基板との接合でも容易に強固な接合を得ることができ、前述した実施例とは異なる特徴を有する。特にPZT単結晶と単結晶のSi基板や振動板付きの基板との直接接合技術は、150℃から400℃の温度をかけることで非晶質の中間層が形成されて原子レベルの接合が得られていることがわかっているため、温度が低温化することで、圧力室を含む基板の材料選択の幅が広がり、コストを安くする可能性がある。

【0069】以下、本実施例の液体噴射記録ヘッドの製造方法について、図9を参照しながら説明する。

【0070】先ず、図9の(a)に示すように、3cm角の(111)面を上面として有する単結晶MgO基板40の上面に、単結晶のPt電極膜41を配向させて0.1 μ mの厚さに形成する。

【0071】次に、同図(b)に示すように、Pt電極膜41を各圧力室に対応するようにドライエッチング(真空中でArイオンによる)を用いてパターンニングして個別の電極41に分離する。

【0072】その後、同図(c)に示すように、PbTiO₃からなる第1層(初期層)42を約0.01 μ mの厚さに形成し、そして、第1層42上にPZT薄膜43をスパッタリングにより約3 μ mの厚さに形成する。なお、この際、基板温度は、500℃から600℃の温度に設定して膜を成長させ、冷却速度を50℃/minで急速冷却させた。

【0073】そして、同図(d)に示すように、第1層42とPZT薄膜43からなる圧電膜44を、強酸性溶液を用いたエッチングによりパターンニングして、各圧力室に対応するように個別の圧電膜44に分離する。

【0074】分離された各圧電膜44上に共通電極を形成する。なお、共通電極として、振動板を兼用して用い

10

20

30

40

50

ることができ、この場合には、特に共通電極を形成する工程は必要としない。図9に示す実施例は、振動板46を共通電極に兼用するものである。

【0075】また、同図(e)に示すように、シリコンの単結晶基板45上にTiを3 μ m程度の厚さに成膜して、これを振動板46とし、共通電極を兼ねるものとする。

【0076】そして、同図(f)に示すように、シリコン基板45を弗酸系溶液もしくは水酸化カリウム溶液で部分的にエッチング除去し、シリコン基板に圧力室47や液流路を形成する。

【0077】その後、同図(g)に示すように、上述のように圧電膜44や電極41等が形成されたMgO基板40と、圧力室47等が形成されたシリコン基板45とTi振動板46からなる基板本体部とを、基板本体部のTi層46に圧電膜44を位置合わせして重ね合わせ、接着剤を用いずに接合する。これによって、圧力室47、振動板46およびPZTからなる圧電膜44が一体に形成される。

【0078】次に、同図(h)に示すように、MgO基板40を、酸性溶液により除去する。MgO基板40は、この酸性溶液として燐酸溶液を用いることで、圧電膜44にダメージを与えることなく安定して溶解することができる。

【0079】さらに、同図(i)に示すように、例えば10 μ m径の液吐出口(ノズル)49を所定の間隔で形成したノズルプレート48を基板本体部に取り付け、各液吐出口49をそれぞれ圧力室47に連通するように接合することにより、液体噴射記録ヘッドが作製される。

【0080】また、本実施例の変形例として、図10に示すフローに沿って液体噴射記録ヘッドを作製することもできる。

【0081】本実施例においても、図10の(a)に示すように、3cm角の(111)面を上面として有する単結晶MgO基板50の上面に、単結晶のPt電極膜51を配向させて0.1 μ mの厚さに形成し、そして、PLTからなる初期層(第1層)52を約0.01 μ mの厚さに形成する。そして、初期層52上にPZT薄膜53をスパッタリングにより約3 μ mの厚さに形成する。なお、この際、基板温度は、500℃から600℃の温度に設定して膜を成長させ、冷却速度を50℃/minで急速冷却させた。

【0082】同図(b)に示すように、初期層52とPZT薄膜53からなる圧電膜54およびPt電極膜51を、エッチングによりパターンニングして、各圧力室に対応するように個別の電極膜51および圧電膜54に分離し、その後、その上に振動板56としてのTiを3 μ m程度の厚さに形成する。この振動板56は共通電極を兼ねる。

【0083】次いで、同図(c)に示すように、シリコ

ン基板55と、圧電膜54や電極51等が形成されたMgO基板50のPZT中間転写体とを、接着剤を用いることなく直接接合する。

【0084】その後、同図(d)に示すように、MgO基板50を酸性溶液により除去し、そして、同図(e)に示すように、シリコン基板50を弗酸系溶液もしくは水酸化カリウム溶液で部分的にエッチング除去し、シリコン基板55に圧力室57を形成する。

【0085】そして、同図(f)に示すように、液吐出口(ノズル)59を所定の間隔で形成したノズルプレート58をシリコン基板55に取り付け、各液吐出口59をそれぞれ圧力室57に連通するように接合することにより、液体噴射記録ヘッドが作製される。

【0086】なお、図9および10を参照して説明した製造方法では、圧電膜44、54および個別電極41、51は、(振動板46、56で兼用した)共通電極を形成する前にパターンニングしているが、これに限らず、先ず、共通電極を形成し、MgO基板40、50をエッチング後に、圧電膜44、54およびPt個別電極41、51をパターンニングするようにしてもよい。

【0087】以上説明した製造方法によれば、圧電特性の良い薄い圧電膜を形成することができ、その薄い圧電膜を半導体の製造に用いられる微細加工技術を応用することで極めて小さい圧力室に対応した圧電素子を形成することができるので、高い密度で液吐出口が形成されたインクジェットヘッドを作製することができる。

【0088】なお、以上の各実施例において、適宜、具体的な材料および数字を挙げて説明したが、本発明は上述した材料や数字に限定されるものではない。

【0089】また、圧電膜における第1層(初期層)について言えば、図2において、第1層11は、結晶性の良好な第2層12を形成するための層であり、圧電性を有する膜としての機能は専ら第2層12が担っている。したがって、第1層11の膜厚は、良好な第2層12を形成するという機能を果たすかぎり、圧電膜9の全体としての圧電特性を低下させないように、薄ければ薄い程よい。本発明者等は、膜厚制御性のよいスパッタリング装置を用いた場合、第1層11は5nm以下であっても、その機能を十分発揮できることを確認している。しかしながら、Pt電極をムラ無く覆い、かつ製造工程上の管理等を考慮すると、30nm~100nmの範囲に設定することが好ましい。この範囲に設定すると、圧電膜9の全体としての圧電特性を実質的に低下させないようにでき、かつ良質の第2層12を形成するという効果を十分果たすことができ、しかも圧電膜9を形成する工程における工程管理負担を増加させることも少なくできる。なお、第1の実施例では、第1層11として膜厚0.2 μ mのPbTiO₃層、第2層12として膜厚2.8 μ mのPb(Zr_{0.53}Ti_{0.47})O₃の組成を有するPZT層とすることにより、低電圧においても十分

な液吐出能力を有する液体噴射記録ヘッドを作製できることが確認されている。

【0090】また、本発明において、PZTで構成される第2層12の膜厚は特に限定されるものではないが、薄膜形成方法を用いて形成する場合、膜厚が厚くなると膜の形成時間が長くなるので、10 μ m以下、特に8 μ m以下に設定することが好ましい。また、圧電膜9は、成膜後に各圧力室にそれぞれ対応する所定の形状にパターンニングされるが、液吐出口の間隔を今後ますます狭くする必要が生じることを考慮すると、それに対応した精度のよいパターンニングをするためには、圧電膜9の膜厚は5 μ m以下に設定することがさらに好ましい。また、圧電膜9の膜厚は、膜の強度や発生させる応力を考慮すると0.5 μ m以上に設定することが好ましい。我々の検討によると、圧電膜9の膜厚を、1~4 μ mの範囲に設定することが最も好ましく、この範囲に設定することにより、インク等の記録液を安定して飛翔させ、かつ膜の信頼性を一定以上に保つことができることが確認されている。

【0091】図9に図示する実施例において、基板本体部は、シリコン45およびチタン46を用いて形成したが、これに限られず、感光性有機高分子材料、感光性ガラスおよび金属単体などにより構成してもよい。

【0092】また、振動板（図1において、符号5で示す）はスパッタ法などの薄膜プロセスを用いることにより微細加工が容易となる。その材料として、前述した実施例では、YSZや金属チタン（Ti）を用いたが、これに限らず、ニッケル、クロム、アルミニウム等の金属、あるいはSiO₂を用いることができる。これらの金属もスパッタ法、真空蒸着およびメッキ法により容易に形成することができ、金属チタンと同様良好な振動特性を得ることができた。また、振動板にアルミナを用いても金属チタンやSiO₂と同様の効果を得ることができ、スパッタリング法により容易に形成できた。この他、振動板としてポリイミド系の樹脂を用いることもでき、このポリイミド系の樹脂はスピンコート法により容易に形成でき、またその微細加工も容易であり、液体噴射記録ヘッドの振動板として適した材料であった。さらに、振動板として、セラミックスと金属の積層複合材料を用いて、耐久性と靱性を持たせることもできる。

【0093】以上の各材料を用いて振動板を形成しても、振動中に亀裂が生じるなどの劣化はなく、記録液を吐出するのに十分な振動を発生することができる。また、振動板の材料として各金属の酸化物を用いても同様の振動特性を得ることができる。さらに、振動板としては、感光性ポリイミドを用いることにより素子の製造を容易にできる。

【0094】以上のような構成において、圧力室（図1においては符号3で示す。以下同じ）に面する振動板（5）を厚みが2 μ mのSiO₂層とし、圧電膜（9）

の第2層（12）としてPb（Zr_{0.5}Ti_{0.5}）O₃の組成式で示される厚み3 μ mのPZT薄膜、厚み0.1 μ mの白金からなる電極（7および8）を用いた場合、50V以下の電圧においても良好なたわみ振動を発生させることができた。しかしながら、本発明では、振動板（5）の厚さは、上述の2 μ mに限られるものではなく、圧電膜（9）の圧電特性および厚さ、振動板4を構成する材料の固有の振動特性等を考慮して適宜設定されるものである。

【0095】また、本発明では、基板上の電極として白金、イリジウムもしくはルテニウム酸化物を用いることにより、ペロブスカイト構造を有する鉛系誘電体層からなる圧電膜を結晶性よく形成することができた。いずれの材料からなる電極上に形成された圧電膜を用いても、特性バラツキが少ない複数の圧電膜を形成することができ、液吐出能力の素子間のばらつきを少なくすることができる。また、共通電極については、複数の圧電膜にわたって連続した電極とすることもできるが、各圧電膜毎に個別の電極として楕円形状とすることもでき、特に、（111）方向に配向した圧電膜においては、ドメイン構造にエンジニアドメインが生じており、この際、分極処理の方向は任意の方向にできることを可能にし、圧電薄膜に対して横方向の電界をかけることができるように楕円の電極とすることが好ましい。これにより、高い圧電性能を得ることができる。

【0096】また、PZT薄膜の微細加工では弗酸や硝酸など強酸性の溶液を用いて行うが、電極として白金、イリジウムまたはルテニウム酸化物を用いることにより電極材料が腐食することを防止し、素子の作成を安定に行うことができる。また、圧電膜を構成する第2層の圧電材料として用いたPZTは、良好な圧電特性を有するZr/Ti比が30/70~70/30の範囲内にあるPZT層を用いることが好ましい。また、本発明において、第2層として用いることができる圧電材料としては、上述のPZTのほか、例えば、Pb_{0.99}Nb_{0.02}[(Zr_{0.6}Sn_{0.4})_{1-y}Ti_y]_{0.98}O₃（0.060≤y≤0.065）等の組成を有する、Pb、Ti、Zr以外の元素を含む圧電材料を用いることができる。なお、Pb_{0.99}Nb_{0.02}[(Zr_{0.6}Sn_{0.4})_{1-y}Ti_y]_{0.98}O₃（0.060≤y≤0.065）は反強誘電体の材料であるが、差し支えない。この場合、15Vの電圧で、反強誘電体から強誘電体への相転移が起こるため不連続な変位特性を示し、20Vで約0.8 μ mの変位が発生した。20V以上の電圧を印加した場合ほぼ一定の変位を発生させることができ、液吐出量のばらつきを少なくすることができた。さらに、Pb_{0.99}Nb_{0.02}[(Zr_{0.6}Sn_{0.4})_{1-y}Ti_y]_{0.98}O₃（0.060≤y≤0.065）の組成を有する反強誘電体薄膜では、多結晶質の薄膜でも安定な液吐出能力を有する圧電素子とすることができた。

【0097】なお、図11は、本発明者等が、単一配向結晶あるいは単結晶PZTを得るために用いた単結晶基板、振動板、緩衝膜、電極および（圧電膜の）第1層のそれぞれの材料の一例を示すものであり、組み合わせる材料の格子サイズが30%以上離れなければ、これらを適宜組み合わせて用いることにより、（100）あるいは（111）配向の単結晶のPZTを得ることができる。

【0098】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、スパッタ法およびCVD法等の薄膜形成方法を用いて、圧電膜を、それぞれペロブスカイト構造を有しかつ互いに接するように形成された第1層と第2層からなる2層構造とし、第2層をZrを有するPZT等とし、第1層をZrを含まないPbTiO₃またはPLTとし、あるいは第1層と第2層との間にZr濃度が傾斜的に増加する中間層を介在させ、あるいは、第1層をZrの含有量が第2層のZrの含有量に比較して少ない層として、その薄膜形成時の温度を500℃以上として薄膜形成時の温度から少なくとも450℃までの間を30℃/min以上の冷却速度で急速冷却することにより、単一配向結晶あるいは単結晶PZTを形成することができ、従来例に比較して薄くかつ大きい圧電定数を有する圧電膜を形成することができるので、圧電膜の微細加工が可能となり、長尺で、高密度に液吐出口を形成でき、かつ高速応答が可能な液体噴射記録ヘッドが提供でき、さらに、安定した信頼性の高い液体噴射記録ヘッドの製造方法を提供できる。したがって、この小型で高密度に液吐出口が形成された液体噴射記録ヘッドを使用することにより、高解像度で高速印字が可能なインクジェット記録装置を

【図面の簡単な説明】

【図1】（a）は、本発明に係る液体噴射記録ヘッドの斜視図であり、（b）は、（a）のA-A線に沿って破断して示す断面図であり、（c）は、本発明に係る液体噴射記録ヘッドにおける圧電振動部を拡大して示す部分断面図である。

【図2】（a）、（b）および（c）は、それぞれ、本発明における圧電膜の2層構造を説明するための概略図である。

【図3】2層構造の圧電膜を成膜する際の冷却速度を変化させた時のPZT膜の配向率を示す図である。

【図4】2層構造の圧電膜を成膜する際の冷却速度を変化させた時のPZT膜の配向率を示す図である。

【図5】本発明の液体噴射記録ヘッドの製造方法についてその主要工程を概略的に示す工程図である。

【図6】本発明の液体噴射記録ヘッドにおける圧電膜と圧力室の関係を示す概略的な断面図である。

【図7】（a）および（b）は、本発明の液体噴射記録ヘッドにおける圧電膜と振動板との関係を示す概略的な

断面図である。

【図8】本発明の液体噴射記録ヘッドの他の製造方法についてその主要工程を概略的に示す工程図である。

【図9】本発明の液体噴射記録ヘッドのさらに他の製造方法についてその主要工程を概略的に示す工程図である。

【図10】本発明の液体噴射記録ヘッドのさらに他の製造方法についてその主要工程を概略的に示す工程図である。

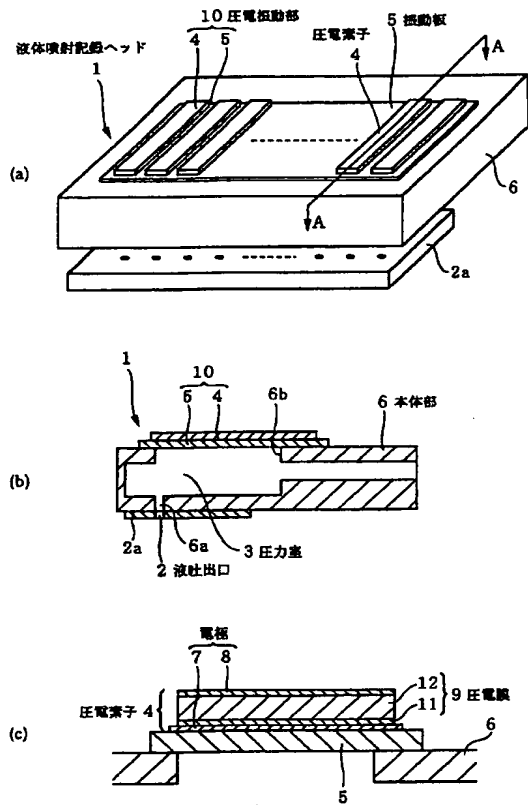
【図11】本発明において、単結晶PZTを得るために、基板、振動板、緩衝膜、電極および第1層として用いることができる材質の一例を示す表である。

【符号の説明】

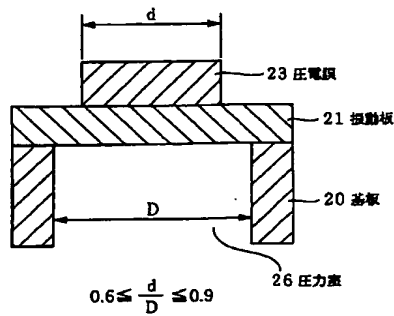
1	液体噴射記録ヘッド
2	液吐出口
2a	ノズルプレート
3	圧力室
4	圧電素子
5	振動板
6	本体部
7、8	電極
9	圧電膜
10	圧電振動部
11	（圧電膜）第1層
12	（圧電膜）第2層
20	Si単結晶基板
21	YSZ（振動板）
22	Pt（電極）
23	圧電膜
24	PbTiO ₃ （第1層）
25	PZT（第2層）
26	圧力室
27	ノズルプレート
28	液吐出口
30	Si単結晶基板
31	Bドーパ層（振動板）
32	Pt（共通電極）
33	圧電膜
34	PbTiO ₃ （第1層）
35	PZT（第2層）
36	圧力室
37	ノズルプレート
38	液吐出口
40	MgO基板
41	Pt（電極）
42	PbTiO ₃ （第1層）
43	PZT（第2層）
44	圧電膜
45	Si基板
46	Ti（振動板）

- 25
- 4 7 圧力室
 - 4 8 ノズルプレート
 - 4 9 液吐出口
 - 5 0 MgO基板
 - 5 1 Pt (電極)
 - 5 2 PLT (第1層)
 - 5 3 PZT (第2層)

【図1】



【図6】



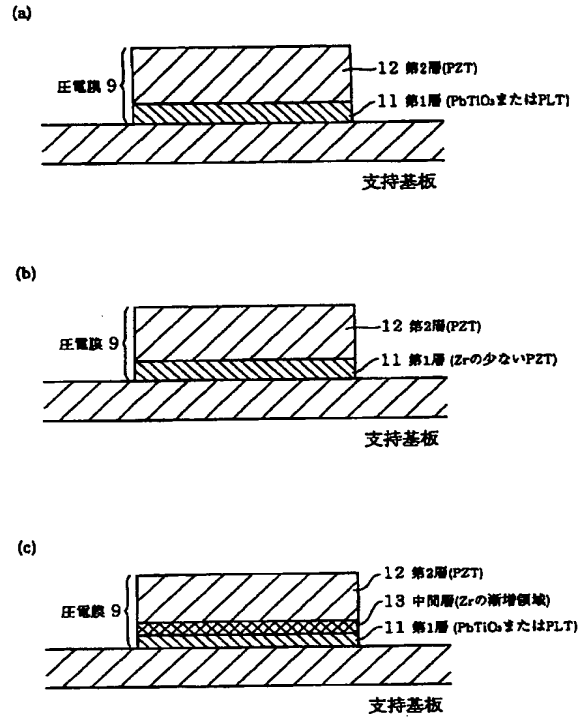
(14)

特開2002-9358

26

- 5 4 圧電膜
- 5 5 Si基板
- 5 6 Ti (振動板)
- 5 7 圧力室
- 5 8 ノズルプレート
- 5 9 液吐出口

【図2】



【図3】

PZT膜の配向率

冷却速度 C/min	100	80	60	30	20	10
c軸配向率	100%	98%	95%	80%	50%	10%
a軸配向率	0%	2%	5%	20%	40%	70%
R	R0%	R0%	R0%	R0%	R10%	R20%

MgO(100)/Pt基板上に、PbTiO₃を0.2 μm、PZTを2.8 μm形成
成膜時の温度は600℃で冷却速度を変化させた時の配向率
(なお、Rはランダムな配向を示す)

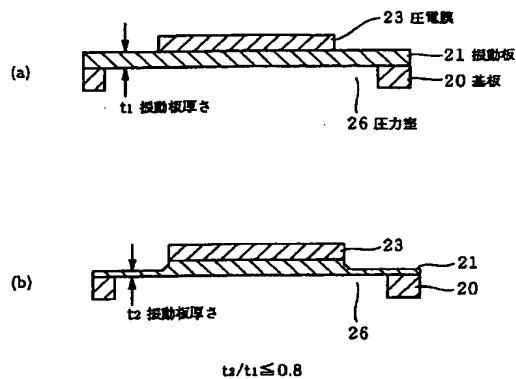
【図 4】

PZT膜の配向率

冷却速度 ℃/min	100	80	60	30	20	10
(111)軸 配向率	100%	98%	95%	80%	50%	30%
c軸配向率	0%	2%	5%	20%	40%	50%
R	R0%	R0%	R0%	R0%	R10%	R20%

Si(111)/YSZ(111)/Pt基板上に、 PbTiO_3 を $0.2\mu\text{m}$ 、PZTを $2.8\mu\text{m}$ 形成
成膜時の温度は 600°C で冷却速度を変化させた時の配向率
(なお、Rはランダムな配向を示す)

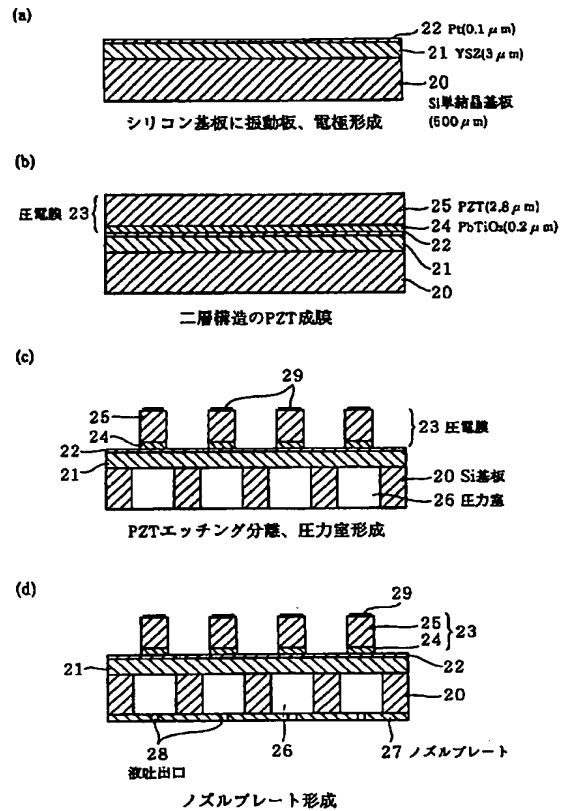
【図 7】



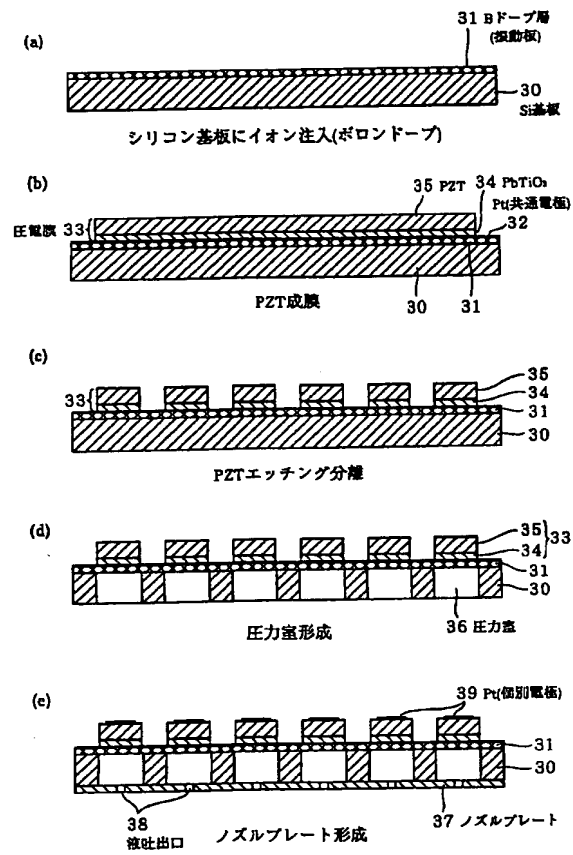
【図 11】

	基板	振動板	緩衝膜	電極	第一層
PZT (100) 単結晶	Si(100)	YSZ	TiO_2	Pt	PbTiO_3
	Si(111)	SiO_2	SiO_2	SRO	PLT
	$\text{MgO}(100)$	Al_2O_3	TiN	Au	BaTiO_3
	$\text{SrTiO}_3(100)$	Ti/Cr/SUS	ZrN	Cr/SUS/Ti	CaTiO_3
	SiO_2	BdopedSi			
PZT (111) 単結晶	Si(100)	YSZ	TiO_2	Pt	PbTiO_3
	Si(111)	SiO_2	SiO_2	SRO	PLT
	$\text{MgO}(111)$	Al_2O_3	TiN	Au	BaTiO_3
	$\text{SrTiO}_3(111)$	Ti/Cr/SUS	ZrN	Cr/SUS/Ti	CaTiO_3
		BdopedSi			

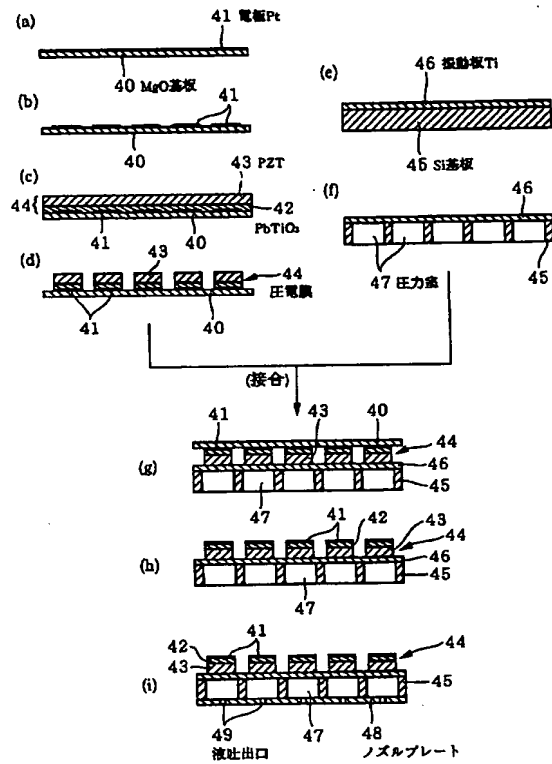
【図 5】



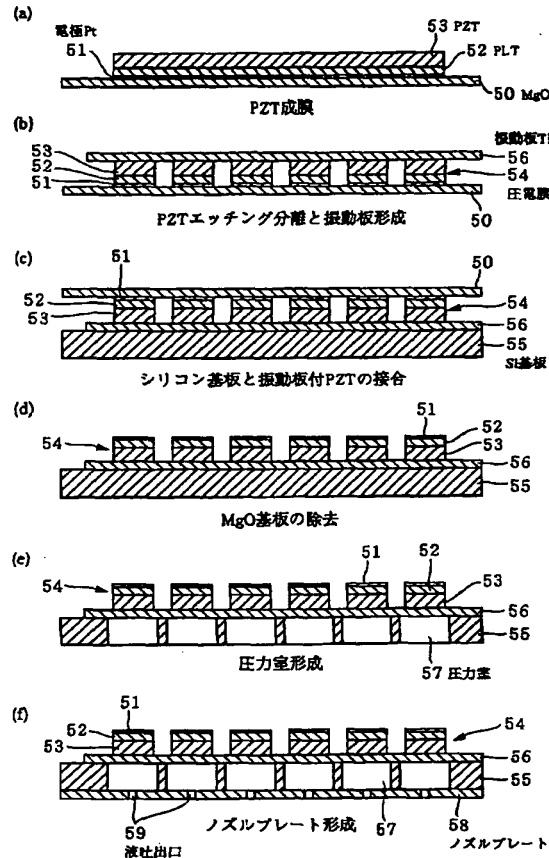
【図8】



【図9】



【図10】



【手続補正書】

【提出日】平成13年6月19日（2001. 6. 19）

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持基体と該支持基体上に支持された圧電膜からなり、前記圧電膜が、それぞれペロブスカイト構造を有し互いに接するようにあるいは中間層を介在させて積層するように形成された第1層とジルコニウムを有する第2層とを含み、該圧電膜となる薄膜形成時の温度を500℃以上とし、薄膜形成時の温度から少なくとも450℃までの間を30℃/min以上の冷却速度で急速冷却して形成されていることを特徴とする圧電素子構造。

【請求項2】 前記第1層がジルコニウムを有していないことを特徴とする請求項1記載の圧電素子構造。

【請求項3】 前記中間層は、前記第1層と前記第2層とに接してそれらの層の間に介在し、ジルコニウム濃度が傾斜的に増加することを特徴とする請求項1または2記載の圧電素子構造。

【請求項4】 前記第1層のジルコニウム含有量が前記第2層のジルコニウム含有量に比較して少ないことを特徴とする請求項1記載の圧電素子構造。

【請求項5】 液吐出口と該液吐出口に接続された圧力室とを有する本体部と、鉛、チタンおよびジルコニウムを有する圧電膜と該圧電膜の両側に設けられた電極とを含んでなり前記圧力室の一部に設けられた圧電振動部とを備え、前記圧電振動部をたわみ振動させることにより前記液吐出口から記録液を吐出させる液体噴射記録ヘッドにおいて、前記圧電膜が、それぞれペロブスカイト構造を有し互いに

に接するように形成されたジルコニウムを有していない第1層とジルコニウムを有する第2層とを含んでなり、該圧電膜となる薄膜形成時の温度を500℃以上とし、薄膜形成時の温度から少なくとも450℃までの間を30℃/min以上の冷却速度で急速冷却して形成されていることを特徴とする液体噴射記録ヘッド。

【請求項6】 液吐出口と該液吐出口に接続された圧力室とを有する本体部と、鉛、チタンおよびジルコニウムを有する圧電膜と該圧電膜の両側に設けられた電極とを含んでなり前記圧力室の一部に設けられた圧電振動部とを備え、前記圧電振動部をたわみ振動させることにより前記液吐出口から記録液を吐出させる液体噴射記録ヘッドにおいて、

前記圧電膜が、それぞれペロブスカイト構造を有し互いに接するように形成された第1層と第2層とを含んでなり、前記第1層のジルコニウムの含有量が前記第2層のジルコニウムの含有量に比較して少なく、該圧電膜となる薄膜形成時の温度を500℃以上とし、薄膜形成時の温度から少なくとも450℃までの間を30℃/min以上の冷却速度で急速冷却して形成されていることを特徴とする液体噴射記録ヘッド。

【請求項7】 液吐出口と該液吐出口に接続された圧力室とを有する本体部と、鉛、チタンおよびジルコニウムを有する圧電膜と該圧電膜の両側に設けられた電極とを含んでなり前記圧力室の一部に設けられた圧電振動部とを備え、前記圧電振動部をたわみ振動させることにより前記液吐出口から記録液を吐出させる液体噴射記録ヘッドにおいて、

前記圧電膜が、それぞれペロブスカイト構造を有し互いに接するように形成されたジルコニウムを有していない第1層とジルコニウム濃度が傾斜的に増加する中間層とジルコニウムを有する第2層とを含んでなり、該圧電膜となる薄膜形成時の温度を500℃以上とし、薄膜形成時の温度から少なくとも450℃までの間を30℃/min以上の冷却速度で急速冷却して形成されていることを特徴とする液体噴射記録ヘッド。

【請求項8】 前記第2層におけるジルコニウム/チタン比が、30/70以上70/30以下に設定されていることを特徴とする請求項5ないし7のいずれか1項に記載の液体噴射記録ヘッド。

【請求項9】 前記圧電膜が単一配向結晶あるいは単結晶であることを特徴とする請求項5ないし8のいずれか1項に記載の液体噴射記録ヘッド。

【請求項10】 前記圧電膜が(100)方向に配向して形成されていることを特徴とする請求項5ないし9のいずれか1項に記載の液体噴射記録ヘッド。

【請求項11】 前記圧電膜が(111)方向に配向し、前記電極は楕形にあるいは全面に形成されていることを特徴とする請求項5ないし9のいずれか1項に記載の液体噴射記録ヘッド。

【請求項12】 前記圧電膜が、10μm以下の厚さに形成されている請求項5ないし11のいずれか1項に記載の液体噴射記録ヘッド。

【請求項13】 前記圧電膜が、1μm以上4μm以下の厚さに形成されている請求項5ないし11のいずれか1項に記載の液体噴射記録ヘッド。

【請求項14】 前記圧電膜の第1層が30nm以上100nm以下の厚さに形成されている請求項13記載の液体噴射記録ヘッド。

【請求項15】 前記圧電振動部は振動板を備えていることを特徴とする請求項5ないし14のいずれか1項に記載の液体噴射記録ヘッド。

【請求項16】 前記振動板が、ニッケル、クロム、アルミニウム、チタン、ジルコンおよびそれらの酸化物や窒化物、シリコン、シリコン酸化物、高分子有機物、YSZからなる群から選ばれた少なくとも1つの材料あるいはそれらの積層体からなることを特徴とする請求項15記載の液体噴射記録ヘッド。

【請求項17】 前記振動板は、圧力室を構成する本体部基板の上部にイオン注入により振動板特性を持たせて形成されていることを特徴とする請求項15記載の液体噴射記録ヘッド。

【請求項18】 前記振動板がシリコン単結晶基板上にエピタキシャル成長して形成されていることを特徴とした請求項15記載の液体噴射記録ヘッド。

【請求項19】 前記圧電膜の第2層が、ニオブおよびスズ、マンガンを含み反強誘電性を有することを特徴とする請求項5ないし18のいずれか1項に記載の液体噴射記録ヘッド。

【請求項20】 前記圧電膜の両側に設けられた電極層は、白金、イリジウムまたは導電酸化物、導電窒化物で形成されていることを特徴とする請求項5ないし19のいずれか1項に記載の液体噴射記録ヘッド。

【請求項21】 前記本体部は、複数の液吐出口と各液吐出口にそれぞれ対応して設けられた複数の圧力室を有し、前記圧電膜の両側に設けられた電極のうち少なくとも一方の電極を前記圧力室に対応するように分離して設けることにより各圧力室に対応した圧電振動部を構成することを特徴とする請求項5ないし20のいずれか1項に記載の液体噴射記録ヘッド。

【請求項22】 前記圧電膜を前記圧力室に対応するように分離して設け、一方の電極を前記分離された各圧電膜上に形成することを特徴とする請求項21記載の液体噴射記録ヘッド。

【請求項23】 前記圧電振動部は、その周辺部が圧力室の周辺部と、接着剤等を介さずに直接接合されていることを特徴とする請求項5ないし22のいずれか1項に記載の液体噴射記録ヘッド。

【請求項24】 液吐出口と該液吐出口に接続され一部に開口部が形成された圧力室とを有する本体部と、前記

開口部を塞ぐように設けられた圧電振動部とを備えた液体噴射記録ヘッドの製造方法であって、
 基板上に振動板および電極を形成する工程と、
該電極上に鉛およびチタンを含むペロプスカイト構造を有する第1層を形成し、該第1層上にジルコニウムと鉛およびチタンを含むペロプスカイト構造を有する第2層を形成する時の温度を500℃以上とし、該温度から少なくとも450℃までの間を30℃/min以上の冷却速度で急速冷却することにより、前記第1層と第2層を含む圧電膜を形成する工程と、
該圧電膜形成後に圧力室に応じて該圧電膜を分離する分離工程と、
分離された圧電膜に上部の電極を形成し、該圧電膜に対応して圧力室を形成する工程と、
 液吐出口が形成されたノズルプレートとを接合する接合工程と、を含み、前記圧電膜を形成する工程において、前記第1層を、ジルコニウムを含まないように、または、前記第2層に比較してジルコニウムの量が少なくなるように形成することを特徴とする液体噴射記録ヘッドの製造方法。

【請求項25】 液吐出口と該液吐出口に接続され一部に開口部が形成された圧力室とを有する本体部と、前記開口部を塞ぐように設けられた圧電振動部とを備えた液体噴射記録ヘッドの製造方法であって、
 支持基板上に鉛およびチタンを含むペロプスカイト構造を有する第1層を形成し、該第1層上にジルコニウムと鉛およびチタンとを含むペロプスカイト構造を有する第2層を形成する時の温度を500℃以上とし、該温度から少なくとも450℃までの間を30℃/min以上の冷却速度で急速冷却して前記第1層と第2層を含む圧電膜を形成して、前記支持基板上に前記圧電膜を有する圧電振動部を形成する工程と、
 前記本体部の前記開口部の周辺部と前記圧電振動部の周辺部とを接着剤を用いずに対向させて接合する工程と、
該工程後に前記支持基板を除去する工程と、を含み、前記圧電振動部を形成する工程において、前記第1層を、ジルコニウムを含まないように、または、前記第2層に比較してジルコニウムの量が少なくなるように形成することを特徴とする液体噴射記録ヘッドの製造方法。

【請求項26】 前記第1層、第2層、振動板および電極を、スパッタリングおよびCVD法を含む気相法により形成することを特徴とする請求項25記載の液体噴射記録ヘッドの製造方法。

【請求項27】 前記基板としてシリコン基板を用い、前記基板を塩酸と硝酸の混酸を用いたエッチングにより除去して内部を圧力室とすることを特徴とする請求項24ないし26のいずれか1項に記載の液体噴射記録ヘッドの製造方法。

【請求項28】 前記基板をフッ酸系溶液または水酸化カリウム溶液を用いてエッチングにより除去することを

特徴とする請求項27記載の液体噴射記録ヘッドの製造方法。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0003

【補正方法】変更

【補正内容】

【0003】一般に、圧電素子を用いた液体噴射記録ヘッドは、例えば、記録液供給室に連通した圧力室とその圧力室に連通した液吐出口とを備え、その圧力室に圧電素子が接合された振動板が設けられて構成されている。このような構成を備える液体噴射記録ヘッドにおいて、圧電素子に所定の電圧を印加して圧電素子を伸縮させることにより、たわみ振動を起こさせて圧力室内の記録液を圧縮することにより液吐出口から液滴を吐出させている。現在、カラーのインクジェット記録装置が普及してきたが、その印字性能の向上、特に高解像度化および高速印字、さらには記録ヘッドの長尺化が求められている。そのため、記録ヘッドを微細化したマルチノズルヘッド構造を用いて高解像度および高速印字を実現することが試みられている。記録ヘッドを微細化するためには、記録液を吐出させるための圧電素子を小型化することが必要になる。さらには、全体のプロセスを一貫した半導体成膜プロセスで完結することが、低コストで精度の高い長尺の記録ヘッドを提供することを可能にする。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0009

【補正方法】変更

【補正内容】

【0009】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため、本発明の圧電素子構造は、支持基体と該支持基体上に支持された圧電膜からなり、前記圧電膜が、それぞれペロプスカイト構造を有し互いに接するようにあるいは中間層を介在させて積層するように形成された第1層とジルコニウムを有する第2層とを含み、該圧電膜となる薄膜形成時の温度を500℃以上とし、薄膜形成時の温度から少なくとも450℃までの間を30℃/min以上の冷却速度で急速冷却して形成されていることを特徴とする。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0010

【補正方法】変更

【補正内容】

【0010】本発明の圧電素子構造においては、前記第1層がジルコニウムを有していないことが好ましく、あるいは、前記第1層のジルコニウム含有量が前記第2層のジルコニウム含有量に比較して少ないことが好まし

い。また、前記中間層は、前記第1層と前記第2層とに接してそれらの層の間に介在し、ジルコニウム濃度が傾斜的に増加することが好ましい。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0011

【補正方法】変更

【補正内容】

【0011】このように圧電膜をそれぞれペロブスカイト構造を有し互いに接するようにあるいは中間層を介在させて積層するように形成された第1層と第2層を含んで構成し、これらを高温成膜および急速冷却することにより、大きな圧電定数を有する単結晶のPZT薄膜を得ることができ、圧電特性を良好にしかつ薄くすることができ、微細加工を可能にする。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0012

【補正方法】変更

【補正内容】

【0012】また、本発明の第1の液体噴射記録ヘッドは、液吐出口と該液吐出口に接続された圧力室とを有する本体部と、鉛、チタンおよびジルコニウムを有する圧電膜と該圧電膜の両側に設けられた電極とを含んでなり前記圧力室の一部に設けられた圧電振動部とを備え、前記圧電振動部をたわみ振動させることにより前記液吐出口から記録液を吐出させる液体噴射記録ヘッドにおいて、前記圧電膜が、それぞれペロブスカイト構造を有し互いに接するように形成されたジルコニウムを有していない第1層とジルコニウムを有する第2層とを含んでなり、該圧電膜となる薄膜形成時の温度を500℃以上とし、薄膜形成時の温度から少なくとも450℃までの間を30℃/min以上の冷却速度で急速冷却して形成されていることを特徴とする。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0013

【補正方法】変更

【補正内容】

【0013】本発明の第2の液体噴射記録ヘッドは、液吐出口と該液吐出口に接続された圧力室とを有する本体部と、鉛、チタンおよびジルコニウムを有する圧電膜と該圧電膜の両側に設けられた電極とを含んでなり前記圧力室の一部に設けられた圧電振動部とを備え、前記圧電振動部をたわみ振動させることにより前記液吐出口から記録液を吐出させる液体噴射記録ヘッドにおいて、前記圧電膜が、それぞれペロブスカイト構造を有し互いに接するように形成された第1層と第2層とを含んでなり、前記第1層のジルコニウムの含有量が前記第2層のジルコニウムの含有量に比較して少なく、該圧電膜となる薄

膜形成時の温度を500℃以上とし、薄膜形成時の温度から少なくとも450℃までの間を30℃/min以上の冷却速度で急速冷却して形成されていることを特徴とする。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0014

【補正方法】変更

【補正内容】

【0014】本発明の第3の液体噴射記録ヘッドは、液吐出口と該液吐出口に接続された圧力室とを有する本体部と、鉛、チタンおよびジルコニウムを有する圧電膜と該圧電膜の両側に設けられた電極とを含んでなり前記圧力室の一部に設けられた圧電振動部とを備え、前記圧電振動部をたわみ振動させることにより前記液吐出口から記録液を吐出させる液体噴射記録ヘッドにおいて、前記圧電膜が、それぞれペロブスカイト構造を有し互いに接するように形成されたジルコニウムを有していない第1層とジルコニウム濃度が傾斜的に増加する中間層とジルコニウムを有する第2層とを含んでなり、該圧電膜となる薄膜形成時の温度を500℃以上とし、薄膜形成時の温度から少なくとも450℃までの間を30℃/min以上の冷却速度で急速冷却して形成されていることを特徴とする。

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0015

【補正方法】変更

【補正内容】

【0015】このように構成される液体噴射記録ヘッドにおいては、圧電膜をそれぞれペロブスカイト構造を有し互いに接するようにあるいは中間層を介在させて積層するように形成された第1層と第2層とを含んで構成し、これらを高温成膜および急速冷却することにより、Zrを含む第2層を良質でかつ薄くしかも大きな圧電定数を有するよう形成することができ、圧電膜の微細加工が可能となり、液体噴射記録ヘッドをきわめて高密度に、かつ小型で軽量にそして長尺に形成することができる。

【手続補正10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0016

【補正方法】変更

【補正内容】

【0016】本発明の液体噴射記録ヘッドにおいては、圧電膜の圧電係数をさらに高めるために、前記第2層におけるジルコニウム/チタン比が、30/70以上70/30以下に設定されていることが好ましく、また、前記圧電膜は、圧電膜を構成する材料の固有の圧電定数を効果的に利用することができるように、単一配向結晶あ

るいは単結晶であることが好ましい。

【手続補正 11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0020

【補正方法】変更

【補正内容】

【0020】本発明の液体噴射記録ヘッドにおいては、前記振動板が圧力室を構成する本体部基板の上部にイオン注入により振動板特性を持たせて形成されていることが好ましく、特にシリコン単結晶基板の表層にボロンを過剰にドーピングして振動板として用いることで、シリコン単結晶基板上に直接電極を形成して、二層構造の圧電膜を(100)あるいは(111)方向に配向させて形成することができる。

【手続補正 12】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0025

【補正方法】変更

【補正内容】

【0025】さらに、本発明の液体噴射記録ヘッドの製造方法は、液吐出口と該液吐出口に接続され一部に開口部が形成された圧力室とを有する本体部と、前記開口部を塞ぐように設けられた圧電振動部とを備えた液体噴射記録ヘッドの製造方法であって、基板上に振動板および電極を形成する工程と、該電極上に鉛およびチタンを含むペロブスカイト構造を有する第1層を形成し該第1層上にジルコニウムと鉛およびチタンとを含むペロブスカイト構造を有する第2層を形成する時の温度を500℃以上とし、該温度から少なくとも450℃までの間を30℃/min以上の冷却速度で急速冷却することにより、前記第1層と第2層を含む圧電膜を形成する工程と、該圧電膜形成後に圧力室に応じて該圧電膜を分離する分離工程と、分離された圧電膜に上部の電極を形成し、該圧電膜に対応して圧力室を形成する工程と、液吐出口が形成されたノズルプレートを接合する接合工程と、を含み、前記圧電膜を形成する工程において、前記第1層を、ジルコニウムを含まないように、または、前記第2層に比較してジルコニウムの量が少なくなるように形成することを特徴とする。

【手続補正 13】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0026

【補正方法】変更

【補正内容】

【0026】本発明の液体噴射記録ヘッドの製造方法は、液吐出口と該液吐出口に接続され一部に開口部が形成された圧力室とを有する本体部と、前記開口部を塞ぐように設けられた圧電振動部とを備えた液体噴射記録ヘッドの製造方法であって、支持基板上に鉛およびチタンを含むペロブスカイト構造を有する第1層を形成し該第

1層上にジルコニウムと鉛およびチタンとを含むペロブスカイト構造を有する第2層を形成する時の温度を500℃以上とし、該温度から少なくとも450℃までの間を30℃/min以上の冷却速度で急速冷却して前記第1層と第2層を含む圧電膜を形成して、前記支持基板上に前記圧電膜を有する圧電振動部を形成する工程と、前記本体部の前記開口部の周辺部と前記圧電振動部の周辺部とを接着剤を用いずに対向させて接合する工程と、該工程後に前記支持基板を除去する工程と、を含み、前記圧電振動部を形成する工程において、前記第1層を、ジルコニウムを含まないように、または、前記第2層に比較してジルコニウムの量が少なくなるように形成することを特徴とする。

【手続補正 14】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0027

【補正方法】変更

【補正内容】

【0027】本発明の液体噴射記録ヘッドの製造方法においては、前記第1層、第2層、振動板および電極を、スパッタリングおよびCVD法を含む気相法により形成することが好ましく、第1層と第2層からなる圧電膜を精度よくかつ良質に形成することが可能になる。

【手続補正 15】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0028

【補正方法】変更

【補正内容】

【0028】本発明の液体噴射記録ヘッドの製造方法においては、基板としてシリコン基板を用い、前記基板を塩酸と硝酸の混酸を用いたエッチングにより除去して内部を圧力室とすることが好ましい。

【手続補正 16】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0040

【補正方法】変更

【補正内容】

【0040】例えば、図2の(a)に示すように、支持基板上に第1層11としてPbTiO₃またはPLTを成膜し、その上に第2層12としてPZTを成膜する際に、成膜時(薄膜形成時)の温度を600℃とし、該成膜時の温度から少なくとも450℃までの間の冷却速度を種々に変更して成膜した時のPZTの配向率を調べた結果を図3および図4に示す。図3には、MgO(100)/Ptからなる支持基板上に、(第1層としての)PbTiO₃を0.2μm成膜し、その上に(第2層としての)PZTを2.8μm成膜する時に、成膜時(薄膜形成時)の温度を600℃とし、該成膜時の温度から450℃までの間の冷却速度を種々に変更して成膜した時のPZTの配向率を調べた結果を示す。この際に、c

軸に配向したPt上にPbTiO₃を冷却速度を変えて成膜した場合、その冷却速度によって、PbTiO₃の配向の向きが、a軸であったりc軸であったり、さらにはそれらの混在であったりする。さらに、その上にPZTを形成する場合、連続であれ、不連続であれ、同様に冷却速度の影響を受けた軸配向の単結晶膜が得られる。特に、冷却速度を緩慢にした場合は、その上の膜は単一配向結晶あるいは単結晶成長は得られていない。その理由は定かではないが、X線の解析からa軸配向の部分が見られる場合がある。しかし、30℃/min以上の冷却速度で急速冷却することにより、Zrを含んでいるPZTを良質でかつ薄くしかもc軸配向率は80%以上となり、大きな圧電定数を有するc軸配向単結晶を形成することができる。さらに、冷却速度を60℃/minにすると、c軸配向率は95%以上になる。このように30℃/min以上の冷却速度で急速冷却することにより、c軸に配向した大きな圧電定数を有する単結晶のPZT薄膜を形成することができる。また、図4には、S

i(111)/YSZ(111)/Ptからなる支持基板上に、(第1層としての)PbTiO₃を0.2μm成膜し、その上に(第2層としての)PZTを2.8μm成膜する時に、成膜時(薄膜形成時)の温度を600℃とし、該成膜時の温度から450℃までの間の冷却速度を種々に変更して成膜した時のPZTの配向率を調べた結果を示す。この結果からも分かるように、成膜時の温度を600℃とし、しかも冷却速度を成膜時の温度から450℃までの間を30℃/min以上の冷却速度で急速冷却すると、(111)軸配向率は80%以上となり、Zrを含んでいるPZTを良質でかつ薄くしかも大きな圧電定数を有する(111)軸配向の単結晶を形成することができる。さらに、冷却速度を60℃/minにすると、(111)軸配向率は95%以上になる。このように30℃/min以上の冷却速度で急速冷却することにより、(111)軸に配向した大きな圧電定数を有する単結晶のPZT薄膜を形成することができる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード(参考)
H 0 1 L 41/08		H 0 1 L 41/08	U
41/18			D
41/22		41/18	1 0 1 Z
41/24		41/22	Z
// C 0 4 B 35/49			A
(72)発明者 松田 堅義		F ターム(参考)	2C057 AF01 AF37 AF93 AG12 AG44
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内			AP02 AP14 AP33 AP52 AP53
			BA04 BA14
(72)発明者 福井 哲朗			4G031 AA11 AA12 AA32 BA01 BA10
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内			CA02 CA03 CA08 GA13
			4K029 AA06 BA50 BB02 BC05 BC06
			BD11 CA05 DC05 DC35 GA05
			HA07

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] It consists of a piezoelectric film supported on the support base and this support base. the aforementioned piezoelectric film Have a perovskite structure, respectively and the 1st layer formed so that it might touch mutually, and the 2nd layer which has a zirconium are included. Furthermore, piezoelectric-device structure which makes temperature at the time of thin film formation of this piezoelectric film 500 degrees C or more, and is characterized by cooling quickly the between from the temperature at the time of thin film formation to at least 450 degrees C with the cooling rate 30 degrees C / more than min moreover, and being formed.

[Claim 2] Piezoelectric-device structure according to claim 1 characterized by the 1st aforementioned layer not having the zirconium.

[Claim 3] Piezoelectric-device structure according to claim 2 characterized by the interlayer whom zirconium concentration increases in inclination intervening between the 1st aforementioned layer and the 2nd aforementioned layer.

[Claim 4] Piezoelectric-device structure according to claim 1 where the zirconium content of the 1st aforementioned layer is characterized by the few thing as compared with the zirconium content of the 2nd aforementioned layer.

[Claim 5] This soma which has the pressure room connected to the liquid delivery and this liquid delivery. Lead, titanium, and a zirconium. It is the fluid injection recording head equipped with the above, and the aforementioned piezoelectric film has a perovskite structure, respectively, and makes temperature at the time of thin film formation of this piezoelectric film 500 degrees C or more coming the 1st layer which does not have the zirconium formed so that it might touch mutually, and the 2nd layer which has a zirconium], and it is characterized by cooling quickly the between from the temperature at the time of thin film formation to at least 450 degrees C with the cooling rate 30 degrees C / more than min, and being formed.

[Claim 6] This soma which has the pressure room connected to the liquid delivery and this liquid delivery. Lead, titanium, and a zirconium. It comes to contain the 1st layer which is the fluid injection recording head equipped with the above, and was formed so that the aforementioned piezoelectric film might touch mutually [have a perovskite structure, respectively and], and the 2nd layer. There are few contents of the zirconium of the 1st aforementioned layer as compared with the content of the zirconium of the 2nd aforementioned layer. Temperature at the time of thin film formation of this piezoelectric film is made into 500 degrees C or more, and it is characterized by cooling quickly the between from the temperature at the time of thin film formation to at least 450 degrees C with the cooling rate 30 degrees C / more than min, and being formed.

[Claim 7] This soma which has the pressure room connected to the liquid delivery and this liquid delivery. Lead, titanium, and a zirconium. Are the fluid injection recording head equipped with the above, and the aforementioned piezoelectric film comes to contain the 2nd layer which has a perovskite structure, respectively and has a zirconium with the 1st layer which does not have the zirconium formed so that it might touch mutually, and the interlayer who increase in number in [zirconium concentration]

inclination. Temperature at the time of thin film formation of this piezoelectric film is made into 500 degrees C or more, and it is characterized by cooling quickly the between from the temperature at the time of thin film formation to at least 450 degrees C with the cooling rate 30 degrees C / more than min, and being formed.

[Claim 8] A fluid injection recording head given in the claim 5 to which the zirconium / titanium ratio in the 2nd aforementioned layer are characterized by being set or less [30/70 or more] to 70/30, or any 1 term of 7.

[Claim 9] A fluid injection recording head given in the claim 5 characterized by the aforementioned piezoelectric film being a single orientation crystal or a single crystal, or any 1 term of 8.

[Claim 10] A fluid injection recording head given in the claim 5 characterized by for the aforementioned piezoelectric film carrying out orientation to a direction (100), and forming it in it, or any 1 term of 9.

[Claim 11] It is a fluid injection recording head given in the claim 5 which the aforementioned piezoelectric film carries out orientation to a direction (111), and is characterized by forming the aforementioned electrode all over Kushigata in that case, or any 1 term of 9.

[Claim 12] A fluid injection recording head given in the claim 5 by which the aforementioned piezoelectric film is formed in the thickness of 10 micrometers or less, or any 1 term of 11.

[Claim 13] A fluid injection recording head given in the claim 5 by which the aforementioned piezoelectric film is formed in 1-micrometer or more thickness of 4 micrometers or less, or any 1 term of 11.

[Claim 14] The fluid injection recording head according to claim 12 or 13 by which the 1st layer of the aforementioned piezoelectric film is formed in 30nm or more thickness of 100nm or less.

[Claim 15] A fluid injection recording head given in the claim 5 characterized by equipping the aforementioned piezo-electric oscillating section with a diaphragm further, or any 1 term of 14.

[Claim 16] The fluid injection recording head according to claim 15 to which the aforementioned diaphragm is characterized by the bird clapper from nickel, chromium, aluminum, titanium, zircon and those oxides and nitrides, silicon, a silicon oxide, the macromolecule organic substance, at least one material chosen from the group which it becomes from YSZ, or those layered products.

[Claim 17] The fluid injection recording head according to claim 15 characterized by for the aforementioned diaphragm giving a diaphragm property to the upper part of this soma substrate which constitutes a pressure room with an ion implantation, and forming it in it.

[Claim 18] The fluid injection recording head according to claim 15 characterized by growing epitaxially and forming the aforementioned diaphragm on a silicon-single-crystal substrate.

[Claim 19] A fluid injection recording head given in the claim 5 to which the 2nd layer of the aforementioned piezoelectric film is characterized by having antiferroelectricity including niobium and tin, and manganese, or any 1 term of 18.

[Claim 20] A fluid injection recording head given in the claim 5 to which the electrode layer prepared in the both sides of the aforementioned piezoelectric film is characterized by being formed by platinum, iridium or the electric conduction oxide, and the electric conduction nitride, or any 1 term of 19.

[Claim 21] This aforementioned soma is a fluid injection recording head given in the claim 5 characterized by constituting the piezo-electric oscillating section corresponding to each pressure room, or any 1 term of 20 by dissociating and preparing one [at least] electrode among the electrodes which have two or more pressure rooms prepared respectively corresponding to two or more liquid delivery and each liquid delivery, and were prepared in the both sides of the aforementioned piezoelectric film, so that it may correspond to the aforementioned pressure room.

[Claim 22] The fluid injection recording head according to claim 21 characterized by dissociating, preparing the aforementioned piezoelectric film so that it may correspond to the aforementioned pressure room, and forming one electrode on each piezoelectric film by which separation was carried out [aforementioned].

[Claim 23] The aforementioned piezo-electric oscillating section is a fluid injection recording head given in the claim 5 to which the periphery is characterized by being directly joined to the periphery of a pressure room, without minding adhesives etc., or any 1 term of 22.

[Claim 24] This soma which has the pressure room in which it connected with the liquid delivery and this liquid delivery, and opening was formed in part. The piezo-electric oscillating section prepared so that the aforementioned opening might be plugged up. It is the manufacture method of the fluid injection recording head equipped with the above, and is characterized by forming the 1st aforementioned layer so that a zirconium may not be included, or so that the amount of a zirconium may decrease as compared with the 2nd aforementioned layer.

[Claim 25] This soma which has the pressure room in which it connected with the liquid delivery and this liquid delivery, and opening was formed in part. The piezo-electric oscillating section prepared so that the aforementioned opening might be plugged up. It is the manufacture method of the fluid injection recording head equipped with the above, and is characterized by forming the 1st aforementioned layer so that a zirconium may not be included, or so that the amount of a zirconium may decrease as compared with the 2nd aforementioned layer.

[Claim 26] The manufacture method of the fluid injection recording head according to claim 25 characterized by forming all of the 1st aforementioned layer, the 2nd layer, a diaphragm, and an electrode by gaseous-phase methods, such as sputtering or CVD.

[Claim 27] the air-cooling facility in which the equipment which performs sputtering in a claim 26 has possible quick cooling -- or -- or the manufacture method of the fluid injection recording head characterized by equipping the facility which made possible things for which a cooling rate is gathered compulsorily, such as water cooling

[Claim 28] The manufacture method of a fluid injection recording head given in the claim 24 characterized by for etching using the mixed acid of a hydrochloric acid and a nitric acid of the aforementioned substrate removing, and making the interior into a pressure room, using a silicon substrate as the aforementioned substrate, or any 1 term of 27.

[Claim 29] The manufacture method of the fluid injection recording head according to claim 28 characterized by removing the aforementioned substrate by etching using a fluoric acid system solution or a potassium hydroxide solution.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to the piezoelectric-device structure where it is used for the fluid injection recording head used for an ink-jet recording device, its manufacture method, a fluid injection recording head, etc.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, it has spread simply [printer / the printer using the ink-jet recording device as printers, such as a personal computer, has a good printing performance, and] handling widely from the reasons of a low cost etc. This ink-jet recording device is made to generate a foam in record liquid, such as ink, with heat energy, and there are various methods, such as a thing which makes a drop breathe out by the pressure wave by the foam, a thing to which the suction regurgitation of the drop is carried out by electrostatic force, and a thing which makes a drop breathe out using the pressure wave by vibrator like a piezoelectric device, in it.

[0003] Generally, the thing using the piezoelectric device is equipped with the liquid delivery which was open for free passage in the pressure room which was open for free passage in for example, the record liquid supply room, and its pressure room, and the diaphragm to which the piezoelectric device was joined by the pressure room is prepared, and it is constituted. A drop is made to breathe out from a liquid delivery in such composition by making flexural oscillation cause and compressing the record liquid of the pressure interior of a room by impressing predetermined voltage to a piezoelectric device and making a piezoelectric device expand and contract. Although the ink JIETO recording device of the present color has spread, as for the improvement in the printing performance especially high-resolution-izing and high-speed printing, and the further, long picture-ization of a recording head is called for. Therefore, to realize high resolution and high-speed printing using the multi-nozzle head structure which turned the recording head minutely is tried. In order to make a recording head detailed, it is necessary to miniaturize the piezoelectric device for making record liquid breathe out. Furthermore, completing the whole process in the consistent semiconductor membrane formation process can offer the recording head of a long picture with a high precision by the low cost.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, the piezoelectric film of this piezoelectric device is PbO and ZrO₂. And TiO₂ Since the method of forming by calcinating was adopted after carrying out molding processing of the powder at the shape of a sheet, it was difficult to form a piezoelectric film in 10 micrometers or less thinly. Thus, it was difficult to process a piezoelectric film minutely, and it was difficult to miniaturize a piezoelectric device. Moreover, influence of the grain boundary could be disregarded no longer by the piezoelectric film formed by calcinating powder in this way, and it was not able to acquire a good piezo-electric property as the thickness became thin. Consequently, when the piezoelectric film formed by calcinating powder was set to 10 micrometers or less, it had the trouble that sufficient piezo-electric property for making record liquid breathe out could not be acquired. For this reason, the small recording head which has a property required for the regurgitation of sufficient record

liquid was unrealizable until now.

[0005] Furthermore, these powder sheets are 1000 degrees C or more in elevated temperature, and in order to calcinate simultaneously and to obtain ceramics with high density on diaphragms, such as ceramics, or a structural member, they cannot disregard the dimensional change by contraction.

Therefore, about size, there is a limitation naturally, and in the present condition, 20 micrometers is a limitation, and it is difficult to arrange many liquid deliveries (nozzle).

[0006] Moreover, the composition and its manufacture method of the ink-jet recording head by micro processing in the semiconductor process using the sputter are proposed by the JP,11-348285, A official report. This ink-jet recording head is characterized by carrying out orientation membrane formation of the platinum on MgO of a single crystal, and considering as the layered product of the layer of a perovskite, and the layer of PZT which does not contain Zr layer on it. By the way, one persons, such as this invention person, set to Kiyotaka Wasa and the Hayakawa ***** "sputter technology" (1992-9-20, Kyoritsu shuppan Co., Ltd. issue). P. since Zr deposits with the priority to a substrate when forming the piezo electric crystal containing Zr like PZT so that a detail may be described in 144 - 146 grade PbTiO₃ which a lattice constant is large and moreover is not different excluding Zr beforehand After forming PLT, it is shown that the method of forming PZT and PLZT, or introducing a gradual increase process on the way, and changing into films, such as PZT, from PLT one by one is already effective.

[0007] Furthermore, a big trouble as shown below exists in the method proposed by the aforementioned official report.

(1) By the manufacture method given in the aforementioned official report, the single orientation crystal or single crystal PZT stabilized with sufficient repeatability is not obtained.

(2) By the method in the aforementioned official report, the PZT layer which carried out orientation only on very expensive single crystal substrates, such as MgO of a single crystal, will not be obtained, but it will become a very expensive process. And the single crystal substrate of MgO has a limitation in a size, and cannot obtain the substrate of a large area.

(3) the joint of the pressure room (liquid room) member and a piezo-electric member according [the method in the aforementioned official report] to adhesives etc., or piezo-electricity -- a member -- junction in near arises and the reliability over the stress of a repeat etc. is not easily acquired in the field of the micro machine accompanied by micro processing

[0008] Then, this invention is made in view of the unsolved technical problem which the conventional technology mentioned above has. Even if thickness is thin, develop the thin film material which has a piezo-electric big property, and micro processing generally used in the semiconductor process by thin-film-izing the piezo electric crystal which constitutes a piezoelectric device, a diaphragm, etc. is made possible. It aims at offering the piezoelectric-device structure which can be used for the manufacture method of the fluid injection recording head which has the liquid delivery which is a long picture and was formed with high density, and a fluid injection recording head with the stable high reliability, and a fluid injection recording head.

[0009]

[Means for Solving the Problem] In order to attain the above-mentioned purpose, the piezoelectric-device structure of this invention It consists of a piezoelectric film held on the support base and this support base. the aforementioned piezoelectric film Have a perovskite structure, respectively and the 1st layer formed so that it might touch mutually, and the 2nd layer which has a zirconium are included. Furthermore, temperature at the time of thin film formation of this piezoelectric film is made into 500 degrees C or more, and it is characterized by cooling quickly the between from the temperature at the time of thin film formation to at least 450 degrees C with the cooling rate 30 degrees C / more than min moreover, and being formed.

[0010] In the piezoelectric-device structure of this invention, it is desirable that the 1st aforementioned layer does not have the zirconium, and it is desirable that the interlayer whom zirconium concentration increases in inclination between the 1st aforementioned layer and the 2nd aforementioned layer intervenes. Furthermore, it is desirable that there are few zirconium contents of the 1st aforementioned layer as compared with the zirconium content of the 2nd aforementioned layer.

[0011] Thus, by having a perovskite structure, respectively, and constituting a piezoelectric film including the 1st layer formed so that it might touch mutually, and the 2nd layer, elevated-temperature-forming membranes and cooling these quickly, the PZT thin film of a single crystal which has a big piezoelectric constant can be obtained, and a piezo-electric property can be made good, and it can be made thin, and micro processing is made possible.

[0012] Moreover, the 1st fluid injection recording head of this invention This soma which has the pressure room connected to the liquid delivery and this liquid delivery, and lead, It has the piezo-electric oscillating section prepared in a part of aforementioned pressure room coming [the electrode prepared in the both sides of a piezoelectric film and this piezoelectric film which have titanium and a zirconium]. In the fluid injection recording head which makes record liquid breathe out from the aforementioned liquid delivery by oscillating the aforementioned piezo-electric oscillating section flexurally The aforementioned piezoelectric film comes to contain the 1st layer which does not have the zirconium formed so that it might touch mutually [have a perovskite structure, respectively and], and the 2nd layer which has a zirconium. Temperature at the time of thin film formation of this piezoelectric film is made into 500 degrees C or more, and it is characterized by cooling quickly the between from the temperature at the time of thin film formation to at least 450 degrees C with the cooling rate 30 degrees C / more than min, and being formed.

[0013] This soma which has the pressure room where the 2nd fluid injection recording head of this invention was connected to the liquid delivery and this liquid delivery, It has the piezo-electric oscillating section prepared in a part of aforementioned pressure room coming [the electrode prepared in the both sides of a piezoelectric film and this piezoelectric film which have lead, titanium, and a zirconium]. In the fluid injection recording head which makes record liquid breathe out from the aforementioned liquid delivery by oscillating the aforementioned piezo-electric oscillating section flexurally It comes to contain the 1st layer formed so that the aforementioned piezoelectric film might touch mutually [have a perovskite structure, respectively and], and the 2nd layer. There are few contents of the zirconium of the 1st aforementioned layer as compared with the content of the zirconium of the 2nd aforementioned layer. Temperature at the time of thin film formation of this piezoelectric film is made into 500 degrees C or more, and it is characterized by cooling quickly the between from the temperature at the time of thin film formation to at least 450 degrees C with the cooling rate 30 degrees C / more than min, and being formed.

[0014] This soma which has the pressure room where the 3rd fluid injection recording head of this invention was connected to the liquid delivery and this liquid delivery, It has the piezo-electric oscillating section prepared in a part of aforementioned pressure room coming [the electrode prepared in the both sides of a piezoelectric film and this piezoelectric film which have lead, titanium, and a zirconium]. In the fluid injection recording head which makes record liquid breathe out from the aforementioned liquid delivery by oscillating the aforementioned piezo-electric oscillating section flexurally The aforementioned piezoelectric film comes to contain the 2nd layer which has a perovskite structure, respectively and has a zirconium with the 1st layer which does not have the zirconium formed so that it might touch mutually, and the interlayer who increase in number in [zirconium concentration] inclination. Temperature at the time of thin film formation of this piezoelectric film is made into 500 degrees C or more, and it is characterized by cooling quickly the between from the temperature at the time of thin film formation to at least 450 degrees C with the cooling rate 30 degrees C / more than min, and being formed.

[0015] Thus, it sets to the fluid injection recording head constituted. By having a perovskite structure, respectively, and constituting a piezoelectric film including the 1st layer formed so that it might touch mutually, and the 2nd layer, elevated-temperature-forming membranes and cooling these quickly It can form so that it may have a piezoelectric constant [good the 2nd layer and] containing Zr big thin moreover, and micro processing of a piezoelectric film becomes possible and a fluid injection recording head can be formed in a long picture it is small and lightweight very with high density. In the fluid injection recording head of this invention, in order to raise the piezo-electric coefficient of a piezoelectric film further, it is desirable that the zirconium / titanium ratio in the 2nd aforementioned

layer are set or less [30/70 or more] to 70/30.

[0016] In the fluid injection recording head of this invention, as for a piezoelectric film, it is desirable that they are a single orientation crystal or a single crystal so that the peculiar piezoelectric constant of the material which constitutes a piezoelectric film can be used effectively.

[0017] Or (100) (111) it is desirable to carry out orientation to a direction and to be formed in it. the fluid injection recording head of this invention -- setting -- a piezoelectric film -- Moreover, it sets to the piezoelectric film which carried out orientation to the direction (111). The engineer domain has occurred in domain structure, the direction of polarization processing makes it possible to be able to do in the arbitrary directions in this case, considering as the electrode of Kushigata is desirable so that lateral electric field can be applied to a piezo-electric thin film, and high piezoelectric ability can be obtained.

[0018] In the fluid injection recording head of this invention, a piezoelectric film can be formed in the thickness of 10 micrometers or less, and it makes it possible to process the configuration of a piezoelectric film minutely. Furthermore, by forming a piezoelectric film in 1-micrometer or more thickness of 4 micrometers or less, while becoming possible to process a piezoelectric film minutely, sufficient liquid regurgitation force and the reliability of sufficient piezoelectric film are acquired. And by forming the 1st layer of a piezoelectric film in 30nm or more thickness of 100nm or less, the 2nd good layer can be formed, temperature at the time of thin film formation is made into 500 degrees C or more, and the piezoelectric constant as a fluid injection recording head is not reduced by cooling quickly the between from the temperature at the time of thin film formation to 450 degrees C with the cooling rate 30 degrees C / more than min for the cooling rate.

[0019] In the fluid injection recording head of this invention, when the piezo-electric oscillating section is equipped with a diaphragm, those layered products to at least one material chosen from the group which the piezo-electric oscillating section can be oscillated flexurally easily and a diaphragm becomes from nickel, Cr, aluminum, Ti and those oxides and nitrides, Si, Si oxide, YSZ, and the macromolecule organic substance in this case, or a bird clapper is desirable. Furthermore, it is desirable that they are formed of sputtering.

[0020] it being desirable to give a diaphragm property to the upper part of this soma substrate from which the aforementioned diaphragm constitutes a pressure room with an ion implantation, and to be formed in it in the fluid injection recording head of this invention, doping boron superfluously especially on the surface of a silicon-single-crystal substrate, and using as a diaphragm -- a silicon-single-crystal substrate top -- a direct electrode -- forming -- the piezoelectric film of the two-layer structure -- or (100) (111) a direction can be made to be able to carry out orientation and it can form in

[0021] In the fluid injection recording head of this invention, it is desirable that the aforementioned diaphragm is grown epitaxially and formed on a silicon-single-crystal substrate.

[0022] In the fluid injection recording head of this invention, the 2nd layer of a piezoelectric film may be the piezo electric crystal which has the antiferroelectricity containing niobium and tin, and manganese.

[0023] It is desirable to form the electrode layer prepared in the both sides of a piezoelectric film by platinum, iridium or the electric conduction oxide, and the electric conduction nitride, and when carrying out micro processing of the piezoelectric film by this using etching, it can avoid giving a damage to an electrode by the etching reagent in the fluid injection recording head of this invention. It is more desirable for the size of a lattice constant not to be separated 30% or more, in order that especially the electrode formed on a diaphragm may obtain PZT of a single crystal.

[0024] In the fluid injection recording head of this invention, this aforementioned soma has two or more pressure rooms prepared respectively corresponding to two or more liquid delivery and each liquid delivery. It is desirable to constitute the piezo-electric oscillating section corresponding to each pressure room by dissociating and preparing one [at least] electrode among the electrodes prepared in the both sides of the aforementioned piezoelectric film, so that it may correspond to the aforementioned pressure room. by such composition Two or more liquid deliveries can produce the fluid injection recording head formed very with high density. In this case, it dissociates and a piezoelectric film is prepared so that it may correspond to a pressure room, and even if it makes it form on each piezoelectric film from which

one electrode was separated, a liquid delivery can produce similarly the fluid injection recording head formed with high density.

[0025] Furthermore, the manufacture method of the fluid injection recording head of this invention This soma which has the pressure room in which it connected with the liquid delivery and this liquid delivery, and opening was formed in part, The process which is the manufacture method of the fluid injection recording head equipped with the piezo-electric oscillating section prepared so that the aforementioned opening might be plugged up, and forms a diaphragm and an electrode on a substrate, In case the 1st layer which has a perovskite structure containing lead and titanium is formed on this electrode substrate and the 2nd layer which has the PEROPUSU kite structure which contains a zirconium, lead, and titanium on this 1st layer is formed By making temperature at the time of the thin film formation into 500 degrees C or more, and moreover cooling quickly the between from the temperature at the time of thin film formation to at least 450 degrees C with the cooling rate 30 degrees C / more than min The process which forms the piezoelectric film containing the 1st aforementioned layer and the 2nd layer, and the partition stage which separates this piezoelectric film according to a pressure room after this piezoelectric film membrane formation, In the process which consists of a process which forms a pressure room corresponding to the aforementioned piezoelectric film separated while forming the upside electrode, and a junction process which joins the nozzle plate in which the liquid delivery was formed, and forms the aforementioned piezoelectric film It is characterized by forming the 1st aforementioned layer so that a zirconium may not be included, or so that the amount of a zirconium may decrease as compared with the 2nd aforementioned layer.

[0026] This soma which has the pressure room in which the manufacture method of the fluid injection recording head of this invention was connected to the liquid delivery and this liquid delivery, and opening was formed in part, It is the manufacture method of the fluid injection recording head equipped with the piezo-electric oscillating section prepared so that the aforementioned opening might be plugged up. In case the 1st layer which has a perovskite structure containing lead and titanium is formed on a support substrate and the 2nd layer which has the PEROPUSU kite structure which contains a zirconium, lead, and titanium on this 1st layer is formed While forming the piezoelectric film which makes temperature at the time of the thin film formation 500 degrees C or more, moreover cools quickly the between from the temperature at the time of thin film formation to at least 450 degrees C with the cooling rate 30 degrees C / more than min, and contains the 1st aforementioned layer and the 2nd layer The process which forms the piezo-electric oscillating section which has the aforementioned piezoelectric film on the aforementioned support substrate, In the process which forms the aforementioned piezo-electric oscillating section including the process which the periphery of the aforementioned opening of this aforementioned soma and the periphery of the aforementioned piezo-electric oscillating section are made to counter without using adhesives, and is joined, and the process which removes the aforementioned support substrate after junction It is characterized by forming the 1st aforementioned layer so that a zirconium may not be included, or so that the amount of a zirconium may decrease as compared with the 2nd aforementioned layer.

[0027] In the manufacture method of the fluid injection recording head of this invention, it is desirable to form all of the 1st aforementioned layer, the 2nd layer, a diaphragm, and an electrode by gaseous-phase methods, such as sputtering or CVD, and it becomes possible to form the piezoelectric film which consists of the 1st layer and the 2nd layer often [precision] and good.

[0028] In the manufacture method of the fluid injection recording head of this invention, it is desirable for etching using the mixed acid of a hydrochloric acid and a nitric acid of the aforementioned substrate to remove, and to make the interior into a pressure room, using a silicon substrate as a substrate.

[0029]

[Embodiments of the Invention] Hereafter, the gestalt of operation of this invention is explained based on a drawing.

[0030] It is the fragmentary sectional view which (a) is the perspective diagram of the fluid injection recording head concerning this invention, (b) is a cross section which fractures along with the A-A line of (a), and is shown, and (c) expands the piezo-electric oscillating section in the fluid injection recording

head concerning this invention in drawing 1 , and is shown.

[0031] The so-called thin film orientation formation methods, such as conventionally difficult sputtering, are used for the fluid injection recording head concerning this invention. Form membranes at the elevated temperature of 500 degrees C or more, and, moreover, it consists of temperature at the time of thin film formation using the piezoelectric film of the single crystal or single orientation crystal which has the thin and big piezoelectric constant formed by cooling quickly the between to at least 450 degrees C with the cooling rate 30 degrees C / more than min. It is what has the feature that the interval of a liquid delivery can be narrowly formed by the very small and simple manufacture method as compared with the conventional fluid injection recording head. And in order to use silicon for the substrate which forms the piezoelectric film of a single crystal or a single orientation crystal, the manufacture process which used the semiconductor process can be used and a low cost and a fluid injection recording head high-density and highly precise moreover can be offered by the long picture.

[0032] As shown in (a) of drawing 1 , and (b), the fluid injection recording head 1 of this invention is equipped with the pressure room 3 prepared corresponding to two or more liquid delivery 2 and each liquid delivery 2, and the piezoelectric device 4 prepared in the pressure room 3, respectively, and is constituted as follows. In addition, in this drawing, although the liquid delivery 2 is formed in the inferior-surface-of-tongue side, it can also prepare in a side side.

[0033] In the fluid injection recording head 1, the liquid delivery 2 is formed in nozzle plate 2a with a predetermined interval, and the pressure room 3 is formed side by side so that it may correspond to this soma (liquid room substrate) 6 at the liquid delivery 2, respectively, and each liquid delivery 2 and the corresponding pressure room 3 are connected through liquid flow channel 6a formed in this soma 6. Moreover, opening 6b is formed in the upper surface of this soma 6 respectively corresponding to each pressure room 3, a diaphragm 5 is formed in the upper surface of this soma 6 so that opening 6b may be closed, and a piezoelectric device 4 is formed so that it may be located on each opening 6b on this diaphragm 5 corresponding to each pressure room 3.

[0034] Moreover, as shown in (c) of drawing 1 , a piezoelectric device 4 consists of piezoelectric films 9 with a thickness of 3 micrometers formed between the electrodes 7 and 8 which consist of platinum (Pt) which has the thickness of 0.1 micrometers, respectively, and two electrodes 7 and 8, and is prepared on a diaphragm 5. Here, a diaphragm 5 consists of a YSZ layer (it is also called an yttrium suitor villa IZUDO zirconia or a stabilized zirconia) whose thickness of a vibrating part is 3 micrometers. The piezo-electric oscillating section 10 is formed of a piezoelectric device 4 and a diaphragm 5 as mentioned above.

[0035] Vibration also with a good low battery can be carried out by using the perovskite type PZT thin film material which is the oxide which consisted of lead, titanium, and a zirconium as a material of a piezoelectric film 9. In addition, it is general formula $\text{Pb}(\text{Zr}_x \text{Ti}_{1-x}) \text{O}_3$ which contains Pb, Zr, and Ti in this specification when only calling it PZT. The piezoelectric material expressed shall be said. Composition of this PZT thin film is $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}) \text{O}_3$. It is shown clearly with the sintered compact that piezoelectric [maximum] is shown in a case. However, it is not easy to form the thin film of this composition on a direct electrode.

[0036] Then, in this invention, as shown in (c) of drawing 1 , a piezoelectric film 9 is constituted from two-layer. PbTiO_3 which the 1st layer of Zr does not contain as 11 Or $\text{PbTiO}_3 \text{TiO} (\text{Pb}, \text{La})_3$ (only henceforth PLT) which added the lanthanum is formed. the 2nd layer as 12 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}) \text{O}_3$ Form the layer of composition and temperature at the time of thin film formation is made into an elevated temperature (500 degrees C or more). By quenching with the cooling rate 30 degrees C / more than min, the quality piezo-electric thin film (piezoelectric film 9) which has a good piezo-electric property is formed until it becomes at least 450 degrees C or less from the temperature at the time of thin film formation.

[0037] Namely, PbTiO_3 which the 1st layer of Zr does not contain as 11 as shown in (a) of drawing 2 Or $\text{PbTiO}_3 \text{PLT}$ which added the lanthanum is formed. the 2nd layer as 12 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}) \text{O}_3$ It finds out that the quality piezo-electric thin film which has a good piezo-electric property can be formed, and is made to complete by forming the layer of composition, elevated-temperature-forming membranes and

cooling quickly as mentioned above.

[0038] Hereafter, the piezoelectric film which consists of two-layer is further explained to a detail.

[0039] As mentioned above, if PZT has a good piezo-electric property and the ratio of Zr/Ti becomes abbreviation 50/50, having a piezo-electric, very high coefficient is known. However, PZT is difficult to form a good film using the thin film formation methods, such as a spatter and CVD, and the inclination is so remarkable that the ratio of Zr to Ti becomes large. In the thin film morphosis, the oxide of Zr sticks to a substrate front face, and it is known that it is for checking subsequent film growth so that the cause may be indicated in the aforementioned "spatter technical" (Kyoritsu shuppan Co., Ltd.) P.144 - 146 grade. Moreover, when it is going to grow up a PZT film on Pt electrode, the still more remarkable thing of the inclination is also clear. however, PbTiO_3 Or PbTiO_3 La -- about 10mol% -- a good PZT film can be created, without depositing Zr oxide, if the thin film formation method is used on $\text{TiO}(\text{Pb}, \text{La})_3$ to which it added and crystallization temperature was reduced (namely, PLT) and PZT is grown up into it However, this invention person etc. found out having a role with the temperature of membrane formation and the cooling rate from a membrane formation point in time very important in order to obtain a uniform single orientation crystal or a uniform single crystal to obtain [in order to obtain the single orientation crystal or single crystal thin film of one shaft which it is going to obtain by this invention, it is not enough, and] a completely uniform single orientation crystal or a single crystal thin film, as a result of inquiring wholeheartedly.

[0040] For example, as shown in (a) of drawing 2 , it is PbTiO_3 as 11 the 1st layer on a support substrate. Or PLT is formed. in case the 2nd layer of PZT is formed as 12 on it, temperature at the time of membrane formation is made into 600 degrees C, and the result which investigated the rate of orientation of PZT when boiling and changing various cooling rates of a before [from the temperature at the time of membrane formation / at least 450 degrees C], and forming membranes is shown in drawing 3 and drawing 4 It is PbTiO_3 (as 1st layer) 3 on the support substrate which becomes drawing 3 from MgO (100)/Pt. 0.2 micrometers forms membranes. when forming 2.8 micrometers (as the 2nd layer) of PZT(s) on it, temperature at the time of membrane formation is made into 600 degrees C, and the result which investigated the rate of orientation of PZT when boiling and changing various cooling rates of a before [from the temperature at the time of membrane formation / 450 degrees C], and forming membranes is shown In this case, it is PbTiO_3 on Pt which carried out orientation to c axis. When a cooling rate is changed and membranes are formed, it is PbTiO_3 by the cooling rate. The sense of orientation is an a-axis, is c axis, or is those mixture further. furthermore, the case where PZT is formed on it -- continuation -- be -- be discontinuous -- the single crystal film of axial orientation similarly influenced of the cooling rate is obtained Especially when a cooling rate is made slow, a single orientation crystal or single crystal growth is not obtained for the film on it. Although the reason is not certain, the portion of a-axis orientation may be seen from the analysis of an X-ray. However, by cooling quickly with the cooling rate 30 degrees C / more than min, moreover, the rate of c axis orientation becomes 80% or more thinly good about PZT containing Zr, and the c axis orientation single crystal which has a big piezoelectric constant can be formed. Furthermore, if a cooling rate is set to 60 degrees C/min, the rate of c axis orientation will become 95% or more. Thus, by cooling quickly with the cooling rate 30 degrees C / more than min, the PZT thin film of a single crystal which has the big piezoelectric constant which carried out orientation to c axis can be formed. Moreover, on the support substrate which becomes drawing 4 from $\text{Si}(111)/\text{YSZ}(111)/\text{Pt}$ (as the 1st layer) PbTiO_3 When 0.2 micrometers forms membranes and 2.8 micrometers (as the 2nd layer) of PZT(s) are formed on it temperature at the time of membrane formation is made into 600 degrees C, and the result which investigated the rate of orientation of PZT when boiling and changing various cooling rates of a before [from the temperature at the time of membrane formation / 450 degrees C], and forming membranes is shown If temperature at the time of membrane formation is made into 600 degrees C and the between from the temperature at the time of membrane formation to 450 degrees C is moreover cooled quickly with the cooling rate 30 degrees C / more than min for a cooling rate so that this result may also show, the rate of axial (111) orientation becomes 80% or more, and can form the single crystal of the axial orientation which has a good and piezoelectric constant big thin moreover for PZT containing Zr (111).

Furthermore, if a cooling rate is set to 60 degrees C/min, the rate of axial (111) orientation will become 95% or more. Thus, by cooling quickly with the cooling rate 30 degrees C / more than min, the PZT thin film of a single crystal which has the big piezoelectric constant which carried out orientation to the shaft (111) can be formed.

[0041] namely, -- if the ground electrode which has a lattice constant of the same grade as PZT by elevated-temperature membrane formation and quick cooling is (100) -- PLT (100) and PZT (100) -- further, if a ground electrode is (111), PLT (111) and PZT (111) will be obtained

[0042] Moreover, although 12 [layer / 1st / layer / 2nd] other than the structure shown in (a) of drawing 2 is formed / both / by PZT with 11 about the two-layer structure of a piezoelectric film as shown in (b) of drawing 2 The 1st layer of the content of Zr of 11 lessens the 2nd layer as compared with the content of Zr of 12, and the temperature at the time of membrane formation is above 500 degrees C. A cooling rate can acquire the same effect with having mentioned above also in the piezoelectric film 9 formed by the quick cooling 30 degrees C / more than min. $\text{Pb}(\text{Zr}_x \text{Ti}_{1-x}) \text{O}_3$ [namely,] set as $x < 0.3$ as a piezoelectric material of the 1st layer (initial layer) which constitutes a piezoelectric film The layer which contains La in the becoming PZT layer or its layer further is used. from -- $\text{Pb}(\text{Zr}_x \text{Ti}_{1-x}) \text{O}_3$ set as $0.7 \geq x \geq 0.3$ as the 2nd layer from -- even if it forms using the becoming PZT layer, crystallinity is good and can form the 2nd comparatively large layer of a piezoelectric constant $\text{Pb}(\text{Zr}_x \text{Ti}_{1-x}) \text{O}_3$ [in addition,] especially set as $x < 0.2$ as the 1st layer in this case from -- it is desirable to use the layer which contains La in the becoming PZT layer or its layer further These can also obtain an outstanding piezoelectric material by performing membrane formation temperature above 500 degrees C, and cooling a cooling rate quickly to at least 450 degrees C or less similarly, 30 degrees C / above min.

[0043] Furthermore, PbTiO_3 which does not contain the 1st layer of Zr as 11 as shown in (c) of drawing 2 or from PLT Zr concentration is made to increase continuously and it is $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.5} \text{Ti}_{0.5}) \text{O}_3$. The same effect is acquired with having mentioned above, even if it used the piezoelectric film which forms the 2nd layer of PZT as 12 through the interlayer 13 who has the composition inclination continuously changed to neighboring composition. This is indicated by the aforementioned "spatter technical" (Kyoritsu shuppan Co., Ltd.) P.144 - 146 grade.

[0044] As mentioned above, when producing a fluid injection recording head using a semiconductor process, it is the point with the outstanding producible fluid injection recording head how a diaphragm is grown epitaxially on a single crystal substrate and membranes can be further formed according to the lattice constant of a request of an electrode.

[0045] All explain the composition and its manufacture method of the fluid injection recording head which succeeded in orientation until it results [from the substrate which this invention person etc. formed in below] in piezo-electric material.

[0046] First, the manufacture method of the fluid injection recording head of this invention is explained with reference to drawing 5 illustrating the main process.

[0047] As shown in (a) of drawing 5, YSZ(stabilized zirconia) 21 was grown up epitaxial by sputtering at the substrate temperature of 800 degrees C on the single crystal (100) silicon substrate 20 (500 micrometers), and the thickness was set to 3 micrometers. Under the present circumstances, the front face was washed by KOH for the purpose of the oxide-film removal on the front face of silicon. Furthermore, in order to prevent oxidization, you may form Metal Zr. The YSZ layer 21 acts as a diaphragm. And the Pt electrode layer (common electrode) 22 which carried out orientation is formed with 0.1-micrometer thickness on the YSZ layer 21. In order to obtain Pt film which carried out orientation on the occasion of membrane formation of this Pt electrode layer 22, it is SiO_2 as a buffer film on the YSZ layer 21. TiO_2 Membranes can be formed one by one and the Pt electrode layer 22 can also be formed on it.

[0048] Subsequently, as shown in this drawing (b), the piezoelectric film 23 of two-layer structure is formed by rf sputter on the Pt electrode layer 22 which carried out orientation. here, a piezoelectric film 23 consists of PZT containing 1st layer of 24 and Zr which consists of a lead system dielectric (PbTiO_3) which does not contain Zr -- as 25 [layer / 2nd] was mentioned above, temperature at the time of membrane formation is made into 500 degrees C or more, and a cooling rate is formed 30 degrees C /

above min Thus, the constituted piezoelectric film 23 uses the YSZ orientation film 21 as a diaphragm (100) as it is using the orientation side (100) of the silicon-single-crystal substrate 20, and the single crystal film which carried out orientation also of the PZT which formed membranes on the Pt electrode layer 22 which carried out orientation to the direction (100) is obtained. In addition, in an electrode layer, the single crystal film with which PZT on it carried out orientation also of also carrying out epitaxial growth on a diaphragm to the direction (100) is obtained in electrode layers, such as Ir(s) other than Pt, Ir 2O₃, and SRO. Thus, since the silicon substrate and the grid match at the time of formation of a diaphragm, adhesion intensity is also strong, and moreover, since mechanical fatigue strength is also strong, as a diaphragm of a recording head, it is the optimal [the YSZ layer itself]. Generally, this invention person etc. was combining [the membrane formation conditions of PZT used as the polycrystalline substance] membrane formation for a single-crystal-silicon substrate, an orientation diaphragm, an electrode, and a buffer film in consideration of matching of each grid, succeeded in obtaining PZT of (100) and used the silicon processing process that a fluid injection recording head should be completed in the consistent semiconductor process.

[0049] Subsequently, as shown in this drawing (c), patterning is carried out, a piezoelectric film 23 is separated so that it may become the divided configuration corresponding to each pressure room 26, and etching removal of the silicon substrate 20 is partially carried out with a fluoric acid system solution or a potassium hydroxide solution, and a part of silicon substrate 20 is used as a structural member of the pressure room 26. And the up electrode (individual electrode) 29 was formed on the piezoelectric film 23.

[0050] After that, as shown in this drawing (d), alignment of the nozzle plate 27 in which two or more liquid deliveries 28 are formed was carried out to the pressure room 26 bottom of a silicon substrate 20, it joined, and the recording head was completed.

[0051] In addition, when *****ing and dissociating so that it may correspond to each pressure room 26, as a piezoelectric film 23 is shown in drawing 6, it is desirable to make width of face (d) of each piezoelectric film 23 smaller than the width of face (D) of the pressure room 26, and 60 to 90% of the rate is desirable. Moreover, between the separated piezoelectric films 23, when separating and forming a piezoelectric film 23, since a piezoelectric film can be vibrated without being filled up with the rigid low resin which does not check expansion and contraction of a piezoelectric film, for example, polyimide resin, and checking expansion and contraction of the longitudinal direction of a piezoelectric film by this, an oscillation characteristic is not degraded and reliability of a recording head can be made high. Furthermore, as shown in (b) of drawing 7, when the portion which does not have a piezoelectric film 23 thickly [the portion with a piezoelectric film 23] (t1) makes thickness (t1) of a diaphragm 21 thin (t2), it is desirable to be able to obtain the big amount of displacement and to be especially referred to as $t2/t1 \leq 0.8$.

[0052] Moreover, the YSZ film which carried out orientation in the direction (100) through the buffer film on the single crystal (111) silicon substrate is formed, and it is SiO₂ on it. If ZrN is formed as a buffer film and Pt electrode layer is further formed on it, Pt electrode layer can form PZT which carried out orientation to the direction (100) and which carried out orientation to (100) on it. YSZ which carried out orientation in the direction (111) through the buffer film on the single crystal (100) silicon substrate is formed further again, and it is SiO₂ on it. ZrN is formed as a buffer film and Pt film is formed on it. At this time, Pt electrode layer can obtain PZT which carried out orientation to (111) by carrying out orientation to a direction (111) and forming PZT on the Pt electrode layer. Orientation of the YSZ at this time can be carried out to a direction (111), and let it be the diaphragm excellent in crystallinity. Furthermore, it was also possible to have obtained PZT which the direction (111) was made to carry out orientation of the YSZ using a single crystal (111) silicon substrate, and carried out orientation to the direction similarly (111).

[0053] Next, other manufacture methods of the fluid injection recording head of this invention are explained with reference to drawing 8 illustrating the main process.

[0054] In that Orientation PZT is used, although this example is the same, it uses the surface layer of silicon as a diaphragm as it is rather than forms a diaphragm on silicon, and forms on it the orientation

single crystal film of PZT which this invention person etc. invented.

[0055] The step is explained below.

[0056] As shown in (a) of drawing 8, B (boron) is superfluously doped on the front face of the silicon-single-crystal substrate 30. An ion implantation performs to the concentration of the 13th power of 10. Especially acceleration voltage is controlled, an ion implantation is performed from a front face to the place of about 3 micrometers, B dope layer 31 is formed in the front face of a silicon substrate 30, and this is used as a diaphragm.

[0057] Next, the Pt electrode (common electrode) 32 is formed on B dope layer 31. It is TiO₂ in order to acquire the orientation side of Pt also in this case. SiO₂ You may use as a buffer film. At this example, they are TiO₂ of 1000Å, and SiO₂ of 200Å. After forming membranes on the single-crystal-silicon substrate 30, the Pt electrode 32 was formed. The obtained Pt electrode 32 was carrying out epitaxial growth to (111). Although the lattice image of the cross section by transverse electromagnetic was observed besides X-ray observation, it was observed that the crystal is regularly located in a line.

[0058] And as shown in this drawing (b), PbTiO₃ 34 (the 1st layer) and the piezoelectric film 33 which consists of PZT (the 2nd layer) 35 were formed on the Pt electrode 32. Each thickness was 0.1 micrometers and 2.9 micrometers, respectively, and by this example, using the pluralism sputtering system, after forming membranes at an elevated temperature continuously, it was cooled quickly.

[0059] Next, the piezoelectric film 33 was etched. By having used the resist as the mask, it etched by the **** phosphoric acid so that it might become 70% of width of face to the width of face of the pressure room 36, and the piezoelectric film 33 was separated (this drawing (c)). And the portion which hits the pressure room 36 by the side of a silicon substrate 30 was removed by the dry etching using the high vacuum method (this drawing (d)).

[0060] And as shown in this drawing (e), the up electrode (individual electrode) 39 was formed on the piezoelectric film 33, finally the nozzle plate 37 which formed the liquid delivery (nozzle) 38 was formed by silicon or SUS, it joined to the direct pressure room 36, and the fluid injection recording head was completed.

[0061] Moreover, the MgO single crystal layer with a thickness of 0.2 micrometers which used and formed the spatter on it could be used using the about 3-micrometer epidermis layer which 10 doped B (boron) about the 13th power in the silicon-single-crystal layer, and was obtained as a diaphragm 31, and each constituted the common electrode 32 and the individual electrode 39 from a 0.1-micrometer Pt layer. In order to obtain a good liquid discharging performance, as for the thickness of the epidermis layer 31, it is desirable equivalent to a piezoelectric film 33 or that it is the thickness not more than it.

[0062] As for a piezoelectric film 33, it is desirable to form so that it may become narrower than the width of face of the pressure room 36 where the width of face of a piezoelectric film 33 corresponds. However, as this invention vibrates only the portion corresponding to each pressure room among piezoelectric film layers, you may make it make record liquid breathe out by not being limited to this, making the individual electrode 29 correspond to each pressure room 36, and forming it using one piezoelectric film which is not separated.

[0063] Moreover, polyamide resin can also be embedded as a filler between the separated contiguity piezoelectric films 33. In addition, since a piezoelectric film can be vibrated without checking expansion and contraction of the longitudinal direction of a piezoelectric film by not being limited to polyimide resin, being able to use it as a filler if it is a comparatively rigid low material, and using a comparatively rigid low material as a filler in this way, an oscillation characteristic is not degraded. For example, a maximum of 800nm was able to be changed by setting width of face of the pressure room 36 to 70 micrometers, and impressing the voltage of 10V, when the width of face of a piezoelectric film 33 is formed so that it may become narrow a little from the width of face of the pressure room 36.

[0064] As mentioned above, in this example, a piezoelectric film 33 is created like the example mentioned above, using the thin film formation methods, such as sputtering, as two-layer structure of the 1st layer and the 2nd layer. And by doping boron on the surface of a silicon-single-crystal substrate superfluously, and using for it as a diaphragm, a direct electrode is formed on a silicon substrate, the orientation of the piezoelectric film of the two-layer structure can be made to be able to carry out in

(100) and the direction (111), and it can be formed in them. Under the present circumstances, it is SiO₂ between platinum and silicon. TiO₂ You may use a buffer film. Furthermore, MgO can also be used as a buffer film.

[0065] Moreover, if the thickness of this piezoelectric film 32 is set to 10 micrometers or more, since micro processing will become difficult, as for especially the thickness of a piezoelectric film 32, it is desirable to set it as 8 micrometers or less 10 micrometers or less.

[0066] The skin layer made superfluous B (boron) dope is used for the front face as a diaphragm, using a silicon single crystal as a substrate. After growing up MgO epitaxial on it and forming on it the 1st layer (initial layer) which does not contain Zr, It is a general formula $(\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x)(\text{Zr}_{1-y}\text{Tiy})\text{O}_3$ on the initial layer. The piezoelectric film which carried out orientation can be formed by forming the piezoelectric film with which it is expressed. Thus, general formula $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-y}\text{Tiy})\text{O}_3$ To the piezoelectric film with which it is expressed, by adding La, crystallization temperature can be lowered and it can raise piezoelectric [of a thin film piezoelectric film]. Furthermore, $\text{O}(\text{Zr}(\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x)_{1-y}\text{Tiy})_3$ of the single crystal formed by doing in this way As compared with the polycrystalline substance of this composition, one 10 times the piezoelectric constant of this can be obtained. Moreover, as a method of forming a piezoelectric film, the film of a crystalline good single crystal can form by the early rate of sedimentation 1 micrometers or more by using a spatter or CVD in 1 hour. Furthermore, a piezoelectric film can be grown up by using platinum or a ruthenium oxide as an electrode material, maintaining a good interface property. Moreover, you may use ZrN and TiN instead of MgO. And this method has the effect which was very excellent in a process being simplified in the field of mass-production nature and cost.

[0067] Next, other manufacture methods of the fluid injection recording head of this invention are explained with reference to drawing 9 illustrating the main process.

[0068] By separating the process which forms PZT using a middle imprint object, the process which creates a pressure room (liquid room), and the process which joins them rather than forming PZT on a direct substrate, the fluid injection recording head of this example is a semiconductor process, and becomes possible [separating the membrane formation process using lead]. And junction to the substrate from which a lattice constant differs can also obtain firm junction easily, and it has the different feature from the example mentioned above. Since it turns out that an amorphous interlayer is formed by applying the temperature of 150 to 400 degrees C, and junction of atomic level is obtained, especially the direct junction technology with a substrate with Si substrate and the diaphragm of a PZT single crystal and a single crystal is that temperature low-temperature-izes, and the width of face of material selection of a substrate including a pressure room spreads, and it may make cost cheap.

[0069] Hereafter, the manufacture method of the fluid injection recording head of this example is explained, referring to drawing 9 .

[0070] First, as shown in (a) of drawing 9 , the upper surface of the single crystal MgO substrate 40 which has the field (111) of 3cm angle as the upper surface is made to carry out orientation of the Pt electrode layer 41 of a single crystal, and it forms in it at the thickness of 0.1 micrometers.

[0071] Next, as shown in this drawing (b), patterning of the Pt electrode layer 41 is carried out using dry etching (based on Ar ion in a vacuum) so that it may correspond to each pressure room, and it separates into the individual electrode 41.

[0072] after that, it is shown in this drawing (c) -- as -- PbTiO_3 from -- it becomes -- 42 [layer / 1st / (initial layer)] is formed in the thickness of about 0.01 micrometers, and the PZT thin film 43 is formed by sputtering on 1st layer 42 at the thickness of about 3 micrometers In addition, substrate temperature was set as the temperature of 500 to 600 degrees C, grew up the film, and made the cooling rate cool quickly by 50 degrees C/min in this case.

[0073] And as shown in this drawing (d), patterning of the piezoelectric film 44 which consists of 42 and a PZT thin film 43 the 1st layer is carried out by etching using the strong acid nature solution, and it separates into the individual piezoelectric film 44 so that it may correspond to each pressure room.

[0074] A common electrode is formed on each separated piezoelectric film 44. In addition, a diaphragm can be made serve a double purpose and used as a common electrode, and the process which forms

especially a common electrode in this case is not needed. The example shown in drawing 9 uses a diaphragm 46 also [electrode / common].

[0075] Moreover, as shown in this drawing (e), Ti shall be formed in thickness of about 3 micrometers on the single crystal substrate 45 of silicon, this shall be made into a diaphragm 46, and it shall serve as a common electrode.

[0076] And as shown in this drawing (f), etching removal of the silicon substrate 45 is partially carried out with a fluoric acid system solution or a potassium hydroxide solution, and the pressure room 47 and a liquid flow channel are formed in a silicon substrate.

[0077] After that, as shown in this drawing (g), alignment of the piezoelectric film 44 is carried out to the Ti layer 46 of a substrate book soma, the substrate book soma which consists of the MgO substrate 40 in which the piezoelectric film 44 and the electrode 41 grade were formed as mentioned above, a silicon substrate 45 in which the pressure room 47 grade was formed, and a Ti diaphragm 46 is laid on top of it, and it joins, without using adhesives. Of this, the piezoelectric film 44 which consists of the pressure room 47, a diaphragm 46, and PZT is formed in one.

[0078] Next, as shown in this drawing (h), an acidic solution removes the MgO substrate 40. By using a phosphoric acid solution as this acidic solution, without giving a damage to a piezoelectric film 44, it can be stabilized and the MgO substrate 40 can be dissolved.

[0079] Furthermore, as shown in this drawing (i), a fluid injection recording head is produced by attaching in a substrate book soma the nozzle plate 48 which formed the liquid delivery (nozzle) 49 of the diameter of 10 micrometer at the predetermined intervals, and joining so that each liquid delivery 49 may be opened for free passage in the pressure room 47, respectively.

[0080] Moreover, in accordance with the flow shown in drawing 10 , a fluid injection recording head is also producible as a modification of this example.

[0081] Also in this example, as shown in (a) of drawing 10 , the upper surface of the single crystal MgO substrate 50 which has the field (111) of 3cm angle as the upper surface is made to carry out orientation of the Pt electrode layer 51 of a single crystal, it forms in the thickness of 0.1 micrometers, and the initial layer (the 1st layer) 52 which consists of PLT is formed in the thickness of about 0.01 micrometers. And the PZT thin film 53 is formed by sputtering on the initial layer 52 at the thickness of about 3 micrometers. In addition, substrate temperature was set as the temperature of 500 to 600 degrees C, grew up the film, and made the cooling rate cool quickly by 50 degrees C/min in this case.

[0082] As shown in this drawing (b), patterning of the piezoelectric film 54 which consists of an initial layer 52 and a PZT thin film 53, and the Pt electrode layer 51 is carried out by etching, they are divided into an individual electrode layer 51 and an individual piezoelectric film 54 so that it may correspond to each pressure room, and Ti as a diaphragm 56 is formed on it after that at the thickness of about 3 micrometers. This diaphragm 56 serves as a common electrode.

[0083] Subsequently, it joins directly, without using adhesives for a silicon substrate 55 and the PZT middle imprint object of the MgO substrate 50 with which the piezoelectric film 54 and the electrode 51 grade were formed, as shown in this drawing (c).

[0084] After that, as are shown in this drawing (d), and an acidic solution removes the MgO substrate 50 and it is shown in this drawing (e), etching removal of the silicon substrate 50 is partially carried out with a fluoric acid system solution or a potassium hydroxide solution, and the pressure room 57 is formed in a silicon substrate 55.

[0085] And as shown in this drawing (f), a fluid injection recording head is produced by attaching in a silicon substrate 55 the nozzle plate 58 which formed the liquid delivery (nozzle) 59 at the predetermined intervals, and joining so that each liquid delivery 59 may be opened for free passage in the pressure room 57, respectively.

[0086] In addition, they form a common electrode first in addition to this, and although patterning of them is carried out before piezoelectric films 44 and 54 and the individual electrodes 41 and 51 form a common (it was made to serve a double purpose by diaphragms 46 and 56) electrode, they may be made to carry out patterning of piezoelectric films 44 and 54 and the Pt individual electrodes 41 and 51 by the manufacture method explained with reference to drawing 9 and 10, after etching the MgO substrates 40

and 50.

[0087] Since according to the manufacture method explained above a thin piezoelectric film with a piezo-electric sufficient property can be formed and the piezoelectric device corresponding to the very small pressure room can be formed by applying the ultra-fine processing technology used for manufacture of a semiconductor in the thin piezoelectric film, the ink-jet head in which the liquid delivery was formed by high density is producible.

[0088] In addition, in each above example, although a concrete material and a concrete number were mentioned and explained suitably, this invention is not limited to the material or the number which were mentioned above.

[0089] Moreover, speaking of the 1st layer (initial layer) in a piezoelectric film, in drawing 2, 11 is a layer with crystallinity being good for forming 12 [layer / 2nd], and 12 is bearing chiefly the 1st layer of the 2nd layer of the function as a film to have piezoelectric. Therefore, as the thickness of 11 is thin so that the piezo-electric property as the whole piezoelectric film 9 may not be reduced as long as the good function to form 12 [layer / 2nd] is achieved, it is better. / of the 1st layer When this invention person etc. uses the good sputtering system of thickness-control nature, even if 11 is 5nm or less, it is checking the 1st layer of the thing for which the function can be demonstrated enough. However, when Pt electrode is covered without nonuniformity and the management on a manufacturing process etc. is taken into consideration, it is desirable to set it as the range of 30nm - 100nm. If it is set as this range, it can avoid reducing substantially the piezo-electric property as the whole piezoelectric film 9, and the good effect of forming 12 [layer / 2nd] can be achieved enough, and it can lessen also making the production control burden in the process which moreover forms a piezoelectric film 9 increase. In addition, at the 1st example, it is PbTiO_3 of 0.2 micrometers of thickness as 11 the 1st layer. It is $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$ of 2.8 micrometers of thickness as a layer and the 2nd layer 12. By considering as the PZT layer which has composition, it is checked that the fluid injection recording head which has sufficient liquid regurgitation capacity also in a low battery is producible.

[0090] Moreover, although [which consists of PZT(s)] the 2nd layer especially of the thickness of 12 is not limited, since membranous formation time will become long if thickness becomes thick when forming using the thin film formation method, it is desirable in this invention, to set it especially as 8 micrometers or less 10 micrometers or less. Moreover, in order to carry out patterning with a sufficient precision corresponding to it if it takes into consideration that it will be necessary to narrow the interval of a liquid delivery future increasingly although patterning of the piezoelectric film 9 is carried out to the predetermined configuration corresponding to each pressure room after membrane formation, respectively, as for the thickness of a piezoelectric film 9, it is still more desirable to set it as 5 micrometers or less. Moreover, when membranous intensity and the membranous stress to generate are taken into consideration, as for the thickness of a piezoelectric film 9, it is desirable to set it as 0.5 micrometers or more. According to our examination, it is most desirable to set the thickness of a piezoelectric film 9 as the range of 1-4 micrometers, and it is checked by setting it as this range that it is stabilized, and record liquid, such as ink, can be made to be able to fly, and membranous reliability can be maintained more than fixed.

[0091] In the example illustrated to drawing 9, although the substrate book soma was formed using silicon 45 and titanium 46, it is not restricted to this but photosensitive organic polymeric materials, a photosensitive glass, a metal simple substance, etc. may constitute it.

[0092] Moreover, a diaphragm (a sign 5 shows drawing 1) becomes easy [micro processing] by using thin film processes, such as a spatter. Although YSZ metallurgy group titanium (Ti) was used in the example mentioned above as the material, they are metals, such as not only this but nickel, chromium, aluminum, etc., or SiO_2 . It can use. These metals could also be easily formed with a spatter, vacuum deposition, and plating, and the good oscillation characteristic was able to be acquired like titanium metal. Moreover, even if it uses an alumina for a diaphragm, it is titanium metal and SiO_2 . The same effect could be acquired and it has formed easily by the sputtering method. In addition, the resin of a polyimide system could also be used as a diaphragm, and the resin of this polyimide system could be easily formed by the spin coat method, and the micro processing was also easy, and it was the material

for which it was suitable as a diaphragm of a fluid injection recording head. Furthermore, endurance and toughness can also be given, using the laminar composite of ceramics and a metal as a diaphragm.

[0093] Even if it forms a diaphragm using each above material, there is no degradation of a crack arising during vibration, and sufficient vibration to carry out the regurgitation of the record liquid can be generated. Moreover, even if it uses the oxide of each metal as a material of a diaphragm, the same oscillation characteristic can be acquired. Furthermore, as a diaphragm, manufacture of an element can be made easy by using a photosensitive polyimide.

[0094] It sets in the above composition and is a pressure room (a sign 3 shows drawing 1). the following -- being the same -- SiO₂ whose thickness is 2 micrometers about the facing diaphragm (5) a layer -- carrying out -- as the 2nd layer (12) of a piezoelectric film (9) -- Pb(Zr_{0.5} Ti_{0.5}) O₃ When the electrode (7 and 8) which consists of a PZT thin film with a thickness of 3 micrometers shown by the empirical formula and platinum with a thickness of 0.1 micrometers was used, a good flexural oscillation was able to be generated also in the voltage not more than 50V. However, in this invention, the thickness of a diaphragm (5) is not restricted to above-mentioned 2 micrometers, and is suitably set up in consideration of the peculiar oscillation characteristic of the material which constitutes the piezoelectric property of a piezoelectric film (9) and thickness, and a diaphragm 4 etc.

[0095] Moreover, in this invention, the piezoelectric film which consists of a lead system dielectric layer which has a perovskite structure was able to be formed with sufficient crystallinity by using platinum, iridium, or a ruthenium oxide as an electrode on a substrate. Even if it uses the piezoelectric film formed on the electrode which consists of which material, property variation can form two or more few piezoelectric films, and can lessen dispersion between the elements of liquid regurgitation capacity. Moreover, although it can also consider as the electrode which continued over two or more piezoelectric films about the common electrode In the piezoelectric film which could also make the comb configuration as an individual electrode for every piezoelectric film, and carried out orientation to the direction (111) especially It is desirable for the engineer domain to be generated in domain structure and for the direction of polarization processing to make it possible to be able to do in the arbitrary directions in this case, and to consider as the electrode of Kushigata so that lateral electric field can be applied to a piezo-electric thin film. Thereby, high piezoelectric ability can be obtained.

[0096] Moreover, although carried out using the solution of strong acid nature, such as fluoric acid and a nitric acid, in micro processing of a PZT thin film, by using platinum, iridium, or a ruthenium oxide as an electrode, it can prevent that an electrode material corrodes and an element can be created stably. Moreover, as for PZT used as a piezoelectric material of the 2nd layer which constitutes a piezoelectric film, it is desirable to use the PZT layer which has the Zr/Ti ratio which has a good piezo-electric property within the limits of 30 / 70 - 70/30. Moreover, in this invention, Pb, Ti, and the piezoelectric material containing elements other than Zr which have composition ($0.060 \leq y \leq 0.065$) of others [PZT / above-mentioned], Pb_{0.99}Nb_{0.02}[(Zr_{0.6} Sn_{0.4})_{1-y} Ti_y]_{0.98}O₃ / for example, / etc., as a piezoelectric material which can be used as the 2nd layer can be used. In addition, although Pb_{0.99}Nb_{0.02}[(Zr_{0.6} Sn_{0.4})_{1-y} Ti_y]_{0.98}O₃ ($0.060 \leq y \leq 0.065$) is the material of an antiferroelectric crystal, it does not interfere. In this case, on the voltage of 15V, since the phase transition from an antiferroelectric crystal to a ferroelectric happened, the discontinuous displacement property was shown, and the variation rate of about 0.8 micrometers occurred in 20V. When the voltage beyond 20V was impressed, the almost fixed variation rate could be generated, and dispersion in liquid discharge quantity was able to be lessened. Furthermore, the polycrystal thin film was also able to be made into the piezoelectric device which has stable liquid regurgitation capacity in the antiferroelectric-crystal thin film which has composition of Pb_{0.99}Nb_{0.02}[(Zr_{0.6} Sn_{0.4})_{1-y} Ti_y]_{0.98}O₃ ($0.060 \leq y \leq 0.065$).

[0097] In addition, drawing 11 shows an example of the single crystal substrate which this invention person etc. used in order to obtain a single orientation crystal or a single crystal PZT, a diaphragm, a buffer film, an electrode (piezoelectric film), and each material of the 1st layer, and if the grid size of the material to combine does not separate 30% or more, it can obtain PZT of the single crystal of using, combining these suitably or (100) (111) orientation.

[0098]

[Effect of the Invention] As explained above, according to this invention, the thin film formation methods, such as a sputter and CVD, are used. Have a perovskite structure, respectively and a piezoelectric film is made into the two-layer structure which consists of the 1st layer formed so that it might touch mutually, and the 2nd layer. PbTiO_3 which sets the 2nd layer to PZT which has Zr, and does not contain Zr for the 1st layer Or it is referred to as PLT. Or the interlayer whom Zr concentration increases in inclination is made to intervene between the 1st layer and the 2nd layer. The content of Zr compares the 1st layer with the content of Zr of the 2nd layer. or as a few layer By cooling quickly the between from the temperature at the time of thin film formation to at least 450 degrees C with the cooling rate 30 degrees C / more than min, using temperature at the time of the thin film formation as 500 degrees C or more Since a single orientation crystal or a single crystal PZT can be formed and the piezoelectric film which has a thin and large piezoelectric constant as compared with the conventional example can be formed Micro processing of a piezoelectric film becomes possible, by the long picture, a liquid delivery can be formed with high density, and the fluid injection recording head which can be answered high-speed can be offered, and the manufacture method of a fluid injection recording head with the stable high reliability can be offered further. Therefore, an ink-jet recording device printable high-speed is realizable by high resolution by using this fluid injection recording head in which the liquid delivery was formed that it is small and with high density.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

PRIOR ART

[Description of the Prior Art] In recent years, it has spread simply [printer / the printer using the ink-jet recording device as printers, such as a personal computer, has a good printing performance, and] handling widely from the reasons of a low cost etc. This ink-jet recording device is made to generate air bubbles in record liquid, such as ink, with heat energy, and there are various methods, such as a thing which makes a drop breathe out by the pressure wave by the air bubbles, a thing which carries out suction **** of the drop by electrostatic force, and a thing which makes a drop breathe out using the pressure wave by vibrator like a piezoelectric device, in it.

[0003] Generally, the thing using the piezoelectric device is equipped with the liquid delivery which was open for free passage in the pressure room which was open for free passage in for example, the record liquid supply room, and its pressure room, and the diaphragm to which the piezoelectric device was joined by the pressure room is prepared, and it is constituted. A drop is made to breathe out from a liquid delivery in such composition by making flexural oscillation cause and compressing the record liquid of the pressure interior of a room by impressing predetermined voltage to a piezoelectric device and making a piezoelectric device expand and contract. Although the ink JIETO recording device of the present color has spread, as for the improvement in the printing performance especially high-resolution-izing and high-speed printing, and the further, long picture-ization of a recording head is called for. Therefore, to realize high resolution and high-speed printing using the multi-nozzle head structure which turned the recording head minutely is tried. In order to make a recording head detailed, it is necessary to miniaturize the piezoelectric device for making record liquid breathe out. Furthermore, completing the whole process in the consistent semiconductor membrane formation process can offer the recording head of a long picture with a high precision by the low cost.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] (a) is the perspective diagram of the fluid injection recording head concerning this invention, (b) is a cross section fractured and shown along with the A-A line of (a), and (c) is the fragmentary sectional view expanding and showing the piezo-electric oscillating section in the fluid injection recording head concerning this invention.

[Drawing 2] (a), (b), and (c) are the schematic diagrams for explaining the two-layer structure of the piezoelectric film in this invention, respectively.

[Drawing 3] It is drawing showing the rate of orientation of the PZT film when changing the cooling rate at the time of forming the piezoelectric film of two-layer structure.

[Drawing 4] It is drawing showing the rate of orientation of the PZT film when changing the cooling rate at the time of forming the piezoelectric film of two-layer structure.

[Drawing 5] It is process drawing showing the main process roughly about the manufacture method of the fluid injection recording head of this invention.

[Drawing 6] It is the rough cross section showing the relation between the piezoelectric film in the fluid injection recording head of this invention, and a pressure room.

[Drawing 7] (a) And (b) is the rough cross section showing the relation of the piezoelectric film and diaphragm in the fluid injection recording head of this invention.

[Drawing 8] It is process drawing showing the main process roughly about other manufacture methods of the fluid injection recording head of this invention.

[Drawing 9] It is process drawing showing the main process roughly about the manufacture method of further others of the fluid injection recording head of this invention.

[Drawing 10] It is process drawing showing the main process roughly about the manufacture method of further others of the fluid injection recording head of this invention.

[Drawing 11] In this invention, in order to obtain a single crystal PZT, it is the table showing an example of the quality of the material which can be used as a substrate, a diaphragm, a buffer film, an electrode, and the 1st layer.

[Description of Notations]

- 1 Fluid Injection Recording Head
- 2 Liquid Delivery
- 2a Nozzle plate
- 3 Pressure Room
- 4 Piezoelectric Device
- 5 Diaphragm
- 6 This Soma
- 7 Eight Electrode
- 9 Piezoelectric Film
- 10 Piezo-electric Oscillating Section
- 11 (Piezoelectric Film) 1st Layer

12 (Piezoelectric Film) 2nd Layer
20 Si Single Crystal Substrate
21 YSZ (Diaphragm)
22 Pt (Electrode)
23 Piezoelectric Film
24 PbTiO₃ (1st Layer)
25 PZT (2nd Layer)
26 Pressure Room
27 Nozzle Plate
28 Liquid Delivery
30 Si Single Crystal Substrate
31 B Dope Layer (Diaphragm)
32 Pt (Common Electrode)
33 Piezoelectric Film
34 PbTiO₃ (1st Layer)
35 PZT (2nd Layer)
36 Pressure Room
37 Nozzle Plate
38 Liquid Delivery
40 MgO Substrate
41 Pt (Electrode)
42 PbTiO₃ (1st Layer)
43 PZT (2nd Layer)
44 Piezoelectric Film
45 Si Substrate
46 Ti (Diaphragm)
47 Pressure Room
48 Nozzle Plate
49 Liquid Delivery
50 MgO Substrate
51 Pt (Electrode)
52 PLT (1st Layer)
53 PZT (2nd Layer)
54 Piezoelectric Film
55 Si Substrate
56 Ti (Diaphragm)
57 Pressure Room
58 Nozzle Plate
59 Liquid Delivery

[Translation done.]

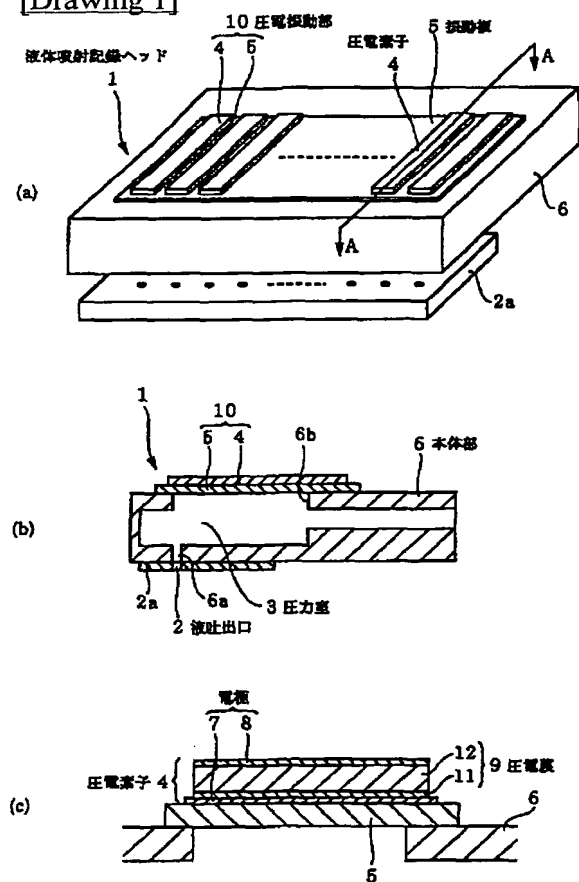
* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

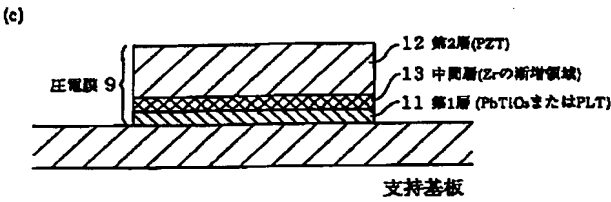
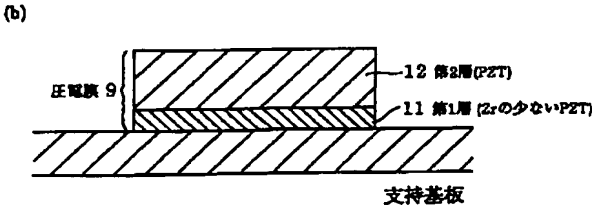
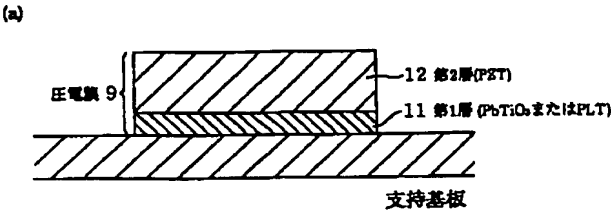
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

[Drawing 1]



[Drawing 2]



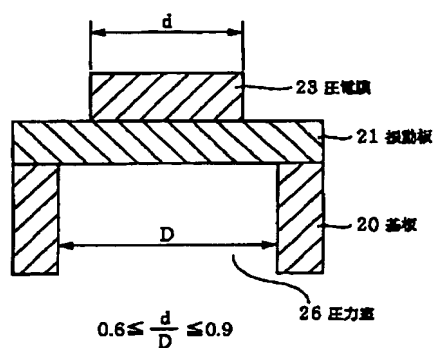
[Drawing 3]

PZT膜の配向率

冷却速度 C/min	100	80	60	30	20	10
c軸配向率	100%	98%	95%	80%	50%	10%
a軸配向率	0%	2%	5%	20%	40%	70%
R	R0%	R0%	R0%	R0%	R10%	R20%

MgO(100)/Pt基板上に、PbTiO₃を0.2 μ m、PZTを2.8 μ m形成
成膜時の温度は600℃で冷却速度を変化させた時の配向率
(なお、Rはランダムな配向を示す)

[Drawing 6]



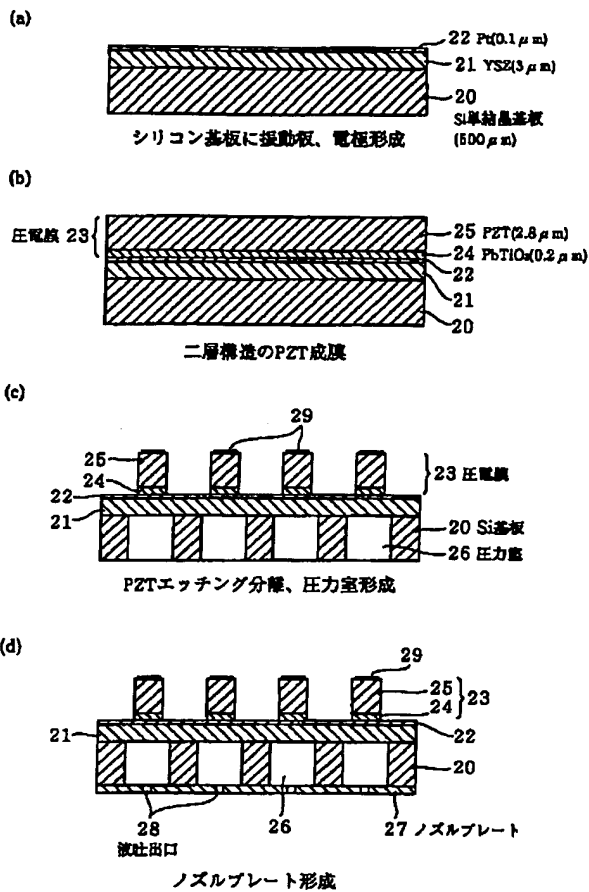
[Drawing 4]

PZT膜の配向率

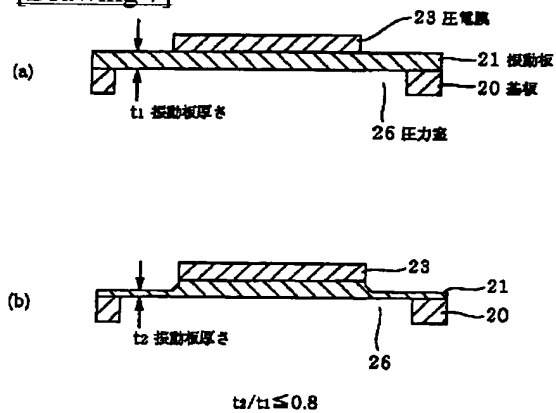
冷却速度 ℃/min	100	80	60	30	20	10
(111)軸 配向率	100%	98%	95%	80%	50%	30%
c軸配向率	0%	2%	5%	20%	40%	50%
R	R0%	R0%	R0%	R0%	R10%	R20%

Si(111)/YSZ(111)/Pt基板上に、 PbTiO_3 を $0.2 \mu\text{m}$ 、PZTを $2.8 \mu\text{m}$ 形成
成膜時の温度は 600°C で冷却速度を変化させた時の配向率
(なお、Rはランダムな配向を示す)

[Drawing 5]



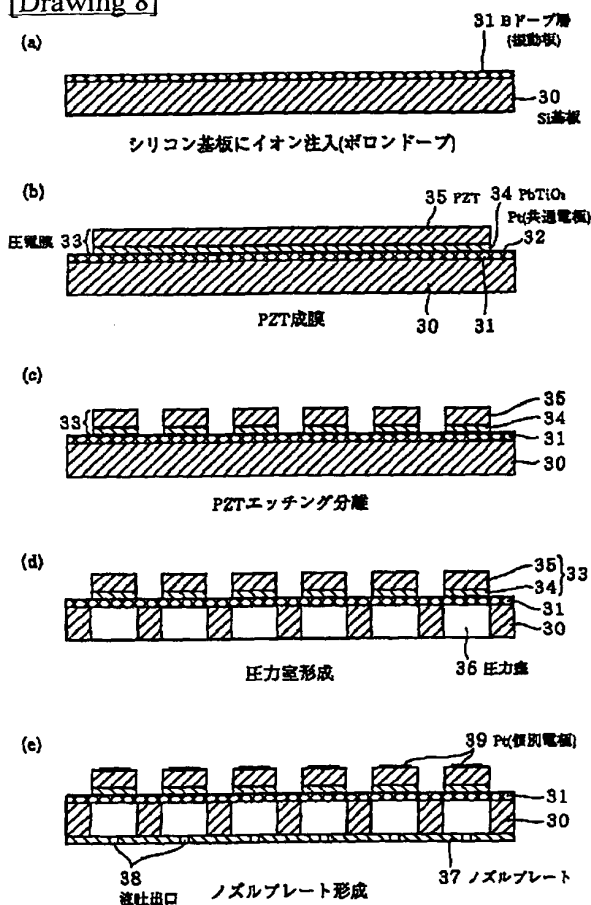
[Drawing 7]



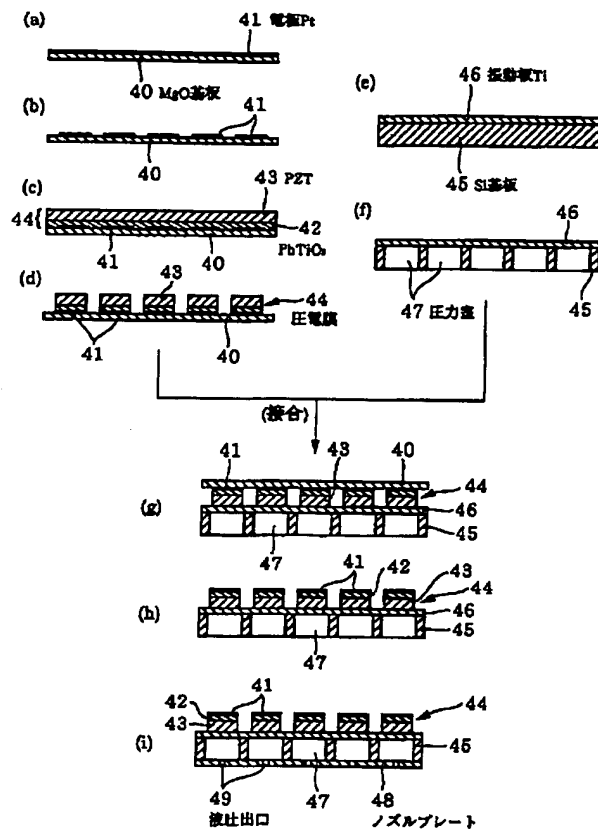
[Drawing 11]

	基板	振動板	緩衝膜	電極	第一層
PZT (100) 単結晶	Si(100)	YSZ	TiO ₂	Pt	PbTiO ₃
	Si(111)	SiO ₂	SiO ₂	SRO	PLT
	MgO(100)	Al ₂ O ₃	TiN	Au	BaTiO ₃
	SrTiO ₃ (100)	Ti/Cr/SUS	ZrN	Cr/SUS/Ti	CaTiO ₃
	SiO ₂	BdopedSi			
PZT (111) 単結晶	Si(100)	YSZ	TiO ₂	Pt	PbTiO ₃
	Si(111)	SiO ₂	SiO ₂	SRO	PLT
	MgO(111)	Al ₂ O ₃	TiN	Au	BaTiO ₃
	SrTiO ₃ (111)	Ti/Cr/SUS	ZrN	Cr/SUS/Ti	CaTiO ₃
		BdopedSi			

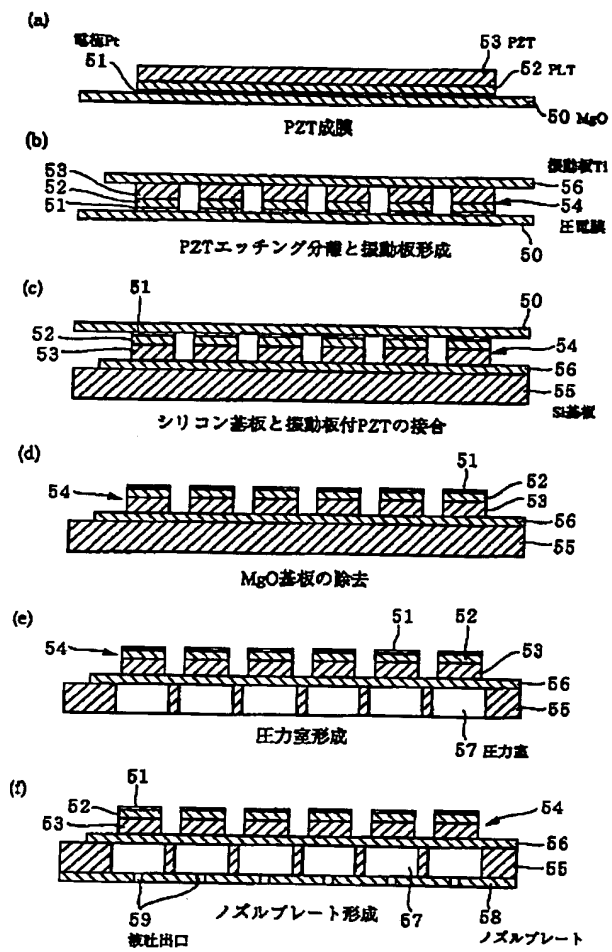
[Drawing 8]



[Drawing 9]



[Drawing 10]



[Translation done.]